

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Caracterização de Líquidos Iônicos do tipo  $[NR_1R_2R_3R_4]^+[Tf_2N]^-$  e  
suas Misturas com Etanol**

**João Francisco Cesário da Costa e Silva**

Mestrado em Química Tecnológica

2010



UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Caracterização de Líquidos Iônicos do tipo  $[NR_1R_2R_3R_4]^+[Tf_2N]^-$  e  
suas Misturas com Etanol**

**João Francisco Cesário da Costa e Silva**

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada pelas Prof. Doutoras Ângela Santos e Maria Luísa Moita

2010



## **Agradecimentos**

A elaboração do trabalho experimental envolvido nesta tese de mestrado bem como o desenvolvimento e concepção da mesma contou com a colaboração directa e indirecta de várias pessoas. Deste modo, gostaria de agradecer e salientar o envolvimento que, de uma forma ou de outra, todas elas tiveram durante o processo.

Às minhas orientadoras, Professora Ângela Santos e Professora Maria Luísa Moita com quem foi um privilégio trabalhar e a quem devo a concretização de todo o projecto. Sem a sua orientação, conhecimento, companheirismo e amizade o presente trabalho simplesmente não teria sido possível. Às duas gostaria de deixar o meu mais profundo agradecimento e reconhecimento.

À Professora Maria Isabel Lampreia, que, apesar de não ser minha orientadora, esteve sempre envolvida nos trabalhos. À professora Isabel gostaria de agradecer o interesse, empenho e compromisso demonstrados bem como a disponibilidade que sempre teve para me auxiliar.

À Professora Lídia Pinheiro pelo interesse e entusiasmo demonstrados durante o longo trabalho experimental.

Ao DQB e ao CQB por me terem acolhido e por terem disponibilizado todas as condições para a concretização do trabalho experimental.

Ao grupo de investigação do CQB, nomeadamente ao laboratório de cinética química, por me ter dado a oportunidade de participar no seminário de Junho onde pude expor o meu trabalho.

Aos meus colegas de curso, de mestrado e de laboratório, nomeadamente, à Maria João Figueiredo, Carla Queirós, Salomé Vieira, Ana Paula Ribeiro, Ana Filipa

Cristino, Bruno Faria e ao meu amigo e companheiro João França, por toda a amizade, boa disposição e ajuda nos bons e maus momentos.

À Ana Paula, à Ana Filipa e ao Bruno gostaria ainda de agradecer as análises em Karl-Fisher, a ajuda nas destilações e os diversos conselhos sobre líquidos iónicos.

À minha família, nomeadamente aos meus avós, Francisco e Maria Alice, mãe, irmão e Zé, por terem sempre acreditado em mim e por me terem apoiado e animado quando eu mais precisei. Obrigado por serem a melhor família que alguém pode ter.

Finalmente, à minha Telma pela confiança que sempre depositou em mim. O seu amor, suporte e compreensão foram a base de toda a minha motivação para este projecto.

Sem ti ao meu lado jamais teria conseguido...

Muito obrigado a todos por fazerem parte da minha vida.

## Resumo

Foi estudado o impacto da adição de um co-solvente nas propriedades físico-químicas de diferentes LIs. Para isso determinaram-se propriedades macro (a 20, 25, 30 e 35 °C) e microscópicas (a 25°C) de misturas LI + solvente molecular em toda a gama de composição. Os líquidos iônicos estudados foram o butiltrimetilamônio bis(trifluorometilsulfonil)imida,  $[N_{4111}][Tf_2N]$ , o tributimetilamônio bis(trifluorometilsulfonil)imida,  $[N_{4441}][Tf_2N]$ , e o 2-hidroxietil-(trimetilamônio) bis(trifluorometilsulfonil)imida,  $[Colina][Tf_2N]$ . Como solvente molecular foi utilizado o etanol.

Na caracterização macroscópica foram medidas as densidades,  $\rho$ , e as velocidades de som,  $u$ , dos solventes puros e suas misturas. A partir dos valores obtidos de  $\rho$  e  $u$  foram calculadas propriedades macroscópicas derivadas, discriminativas das interações existentes no meio, nomeadamente, volumes molares, de excesso, parciais e parciais a diluição infinita, bem como compressões isentrópicas molares, de excesso, parciais de excesso e parciais de excesso a diluição infinita, para misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$ +etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$ +etanol. Foram igualmente calculados valores da expansão isobárica molar de excesso do sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$ +etanol. Na caracterização microscópica foram utilizadas sondas moleculares na determinação dos parâmetros solvatocrômicos  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  das misturas em estudo. Verificou-se que a adição de LI ao etanol provoca um aumento acentuado da polaridade, acidez e polarizabilidade/dipolaridade do meio e um decréscimo da basicidade. O modelo de solvatação de Bosch e Rosés permitiu concluir sobre a solvatação preferencial das sondas pelo LI.

Verificou-se, pela análise das propriedades macro e microscópicas em estudo, que em certas gamas de concentração deverá ocorrer a formação de estruturas moleculares complexas em solução. Estas deverão formar-se por interações intermoleculares LI-etanol, originando malhas estruturais compactas difíceis de quebrar com o aumento da temperatura.

Palavras-Chave: Líquidos Iônicos, Densidade, Propriedades Macroscópicas Derivadas, Solvatação Preferencial, Parâmetros Solvatocrômicos

## Abstract

We studied the impact that the addition of a co-solvent has on the physicochemical properties of different LIs. In this sense we have determined macro (at 20, 25, 30 and 35 °C) and microscopic (at 25 °C) properties of IL + molecular solvent mixtures over the entire composition range. The studied ILs were the butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,  $[N_{4111}][Tf_2N]$ , the tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,  $[N_{4441}][Tf_2N]$ , and the 2-hydroxyethyl-(trimethylammonium) bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[Choline][Tf_2N]$ . Ethanol was used as the molecular solvent.

For the macroscopic characterization, densities,  $\rho$ , were measured as well as sound velocities,  $u$ , both for the pure solvents and their mixtures. Once these values were determined, derived macroscopic properties, which are discriminative of the existing interactions in solution, were calculated, namely, excess molar volumes, partial molar volumes and partial molar volumes at infinite dilution, as well as molar isentropic compressions, excess molar isentropic compressions and partial and partial isentropic molar compressions at infinite dilution, for both systems. The isobaric excess molar expansion was also determined for the  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + ethanol system. For the microscopic study of the mixtures we used several molecular probes in order to determine the  $E_T^N$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\pi^*$  solvatochromic parameters of the medium. It was observed that the addition of IL to pure ethanol results in pronounced increase of the medium polarity, acidity and polarizability/dipolarity and in the decrease of the basicity. The application of Bosch and Rosés solvation models allowed us to conclude about preferential solvation of the probes by the LI.

It was observed, by analysis of the studied macro and microscopic properties, that in certain ranges of concentration, it is possible to occur the formation of complex structures in solution. These structures may be a result of the LI-ethanol interactions which originate the formation of compact structural networks which are hard to disrupt with increasing temperature.

Key-words: Ionic Liquids, Density, Macroscopic Derived Properties, Preferential Solvation, Solvatochromic Parameters



Caracterização de Líquidos Iônicos do tipo  $[NR_1R_2R_3R_4]^+[Tf_2N]^-$  e suas Misturas com Etanol –  
Mestrado em Química Tecnológica

## Índice

|   |       |
|---|-------|
| Agradecimentos .....  | i     |
| Resumo .....  | iii   |
| Abstract.....   | iv    |
| Índice .....  | vi    |
| Índice de figuras .....   | viii  |
| Índice de tabelas .....   | xii   |
| Advertências .....  | xviii |
| Símbolos .....  | xix   |
| Grego .....   | xx    |
| 1. Introdução.....  | 1     |
| 1.1. Definição de Líquidos Iônicos .....                                  | 2     |
| 1.2. Estrutura, Propriedades e Características dos Líquidos Iônicos ..... | 4     |
| 1.3. Líquidos Iônicos Estudados .....                                     | 8     |
| 1.4. Caracterização de Sistemas Químicos.....                             | 10    |
| 1.4.1. Propriedades Macroscópicas.....                                    | 11    |
| 1.4.2. Propriedades Microscópicas .....                                   | 18    |
| 1.4.2.1. Solvatocromismo .....  | 19    |
| 1.4.2.2. Parâmetros Solvatocrômicos.....                                  | 21    |
| 2. Procedimento Experimental .....  | 29    |
| 2.1. Líquidos Iônicos e Etanol.....                                       | 31    |
| 2.2. Calibrantes.....   | 34    |
| 2.3. Sondas Solvatocrômicas.....  | 35    |
| 2.4. Procedimento Experimental .....                                      | 35    |
| 2.4.1. Densidade e Velocidade de Som .....                                | 35    |
| 2.4.2. Parâmetros Solvatocrômicos.....                                    | 38    |
| 3. Resultados.....  | 41    |
| 3.1. Propriedades Macroscópicas .....                                     | 41    |
| 3.1.1. Densidade.....   | 42    |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.1.2. | Velocidade do Som .....                                  | 46  |
| 3.2.   | Propriedades Macroscópicas Derivadas .....               | 48  |
| 3.2.1. | Volumes Molares .....                                    | 48  |
| 3.2.2. | Compressão Isentrópica .....                             | 59  |
| 3.2.3. | Expansão Isobárica.....                                  | 66  |
| 3.3.   | Parâmetros Microscópicos.....                            | 68  |
| 3.3.1. | Parâmetro de Polaridade $E_T^N$ .....                    | 70  |
| 3.3.2. | Parâmetro de Acidez $\alpha$ .....                       | 73  |
| 3.3.3. | Parâmetro de Dipolaridade/Polarizabilidade $\pi^*$ ..... | 75  |
| 3.3.4. | Parâmetro de Basicidade $\beta$ .....                    | 77  |
| 3.3.5. | Ajustes Redlich-Kister das funções de misturas.....      | 79  |
| 3.3.6. | Modelos de Solvatação Preferencial .....                 | 82  |
| 4.     | Conclusão.....   | 90  |
| 5.     | Trabalho Futuro .....                                    | 91  |
|        | Bibliografia .....                                       | 93  |
|        | Anexo A – Propriedades Macroscópicas .....               | 100 |
|        | Anexo B – Propriedades Microscópicas .....               | 110 |
|        | Anexo C – Análise de Segurança .....                     | 127 |
|        | Anexo D – Análise Económica.....                         | 151 |

## Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Fig. 1 - Número de publicações contendo as palavras “ionic liquid”, no título, resumo e palavras-chave, em função do tempo <sup>2</sup> . .....   | 2  |
| Fig. 2 - Fotografia de um líquido iónico à temperatura ambiente. ....   | 3  |
| Fig. 3 - Alguns dos principais iões utilizados em líquidos iónicos <sup>10</sup> . Alguns dos principais catiões são os que fazem parte da classe dos imidazólios (I), pirrolidínios (II), piridínios (III), tetraalquilamónios (IV) e tetraalquilfosfónios (V). Os aniões mais comuns são os pertencentes à classe dos bis(trifluorometanosulfonil)imidas (VI), trifluorometanosulfonatos (VII), dicianamidas (VIII), tosilatos (IX) e alquilsulfatos (X). Alguns aniões comuns de pequenas dimensões (XI) <sup>10,11</sup> . .... | 4  |
| Fig. 4 - Diagrama de fase dos líquidos iónicos $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ <sup>12</sup> . Na figura são visíveis as transições cristalinas (■), vítreas (□) e a transição do cristal-líquido, <i>CL</i> (●). ....   | 5  |
| Fig. 5 - Viscosidade de vários líquidos iónicos em função da temperatura <sup>13</sup> . ....   | 7  |
| Fig. 6 - Efeito do anião na densidade de um líquido iónico <sup>13</sup> . ....   | 7  |
| Fig. 7 - Líquidos iónicos da classe dos tetraalquilamónio em estudo, (a) Butiltrimetilamónio bis(trifluorometilsulfonil)imida – $[N_{4111}][Tf_2N]$ , (b) Colina bis(trifluorometilsulfonil)imida – $[Colina][Tf_2N]$ , (c) Tributilmetilamónio bis(trifluorometilsulfonil)imida – $[N_{4441}][Tf_2N]$ . ....   | 9  |
| Fig. 8 - Esquema representativo da solvatação preferencial de uma sonda solvatocrómica (●) por parte de um LI (●) face a um solvente molecular, SM (●), numa mistura LI + solvente molecular. ....  | 26 |
| Fig. 9 - Exemplo de uma representação gráfica de um parâmetro solvatocrómico, <i>SP</i> , de misturas LI+etanol em função da fracção molar de líquido iónico, onde estão representadas a linha de idealidade (- - -) e a linha a partir da qual se pode observar efeito sinérgico (—) do sistema. ....  | 27 |
| Fig. 10 - Esquema geral ilustrativo das principais fases do trabalho experimental efectuado. ....   | 31 |
| Fig. 11 - Representação gráfica da quantidade de água ganha pelo $[N_{4111}][Tf_2N]$ , quando exposto ao ar, ao longo do tempo. ....  | 33 |

|  |    |
|--|----|
| Fig. 12 - Fotografias do densímetro <i>Anton Paar DMA 60/602</i> (à esquerda) e do densímetro/velocímetro <i>Anton Paar DSA 5000 M</i> (à direita) utilizados. ....  | 35 |
| Fig. 13 - Fotografia do espectrómetro UV-Vis <i>Thermo Electron Corporation Evolution 300</i> utilizado. ....  | 39 |
| Fig. 14 - Esquema geral ilustrativo das principais fases da determinação dos $\lambda_{\text{máx}}$ das amostras na presença de sondas moleculares. ....   | 40 |
| Fig. 15 - Valores de densidade do $[N_{4111}][Tf_2N]$ puro em função da temperatura, determinados por utilização do <i>DSA 5000 M</i> ( $\circ$ ) e do <i>DMA 60/602</i> ( $\bullet$ ), e retirados da literatura: Jacquemin <i>et al.</i> <sup>18</sup> , ( $\blacksquare$ ); Husson <i>et al.</i> <sup>21</sup> , ( $\blacktriangle$ ); Heintz <i>et al.</i> <sup>22</sup> ( $\square$ ). .... | 41 |
| Fig. 16 - Representação gráfica da variação da densidade do $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\bullet$ ) e $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\blacksquare$ ) com a temperatura. Ajustes lineares (—). ....   | 43 |
| Fig. 17 - Valores de densidade das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ) e das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 20 °C ( $\blacklozenge$ ), 25 °C ( $\blacksquare$ ), 30 °C ( $\blacktriangle$ ) e 35 °C ( $\bullet$ ), em função da fracção molar de líquido iónico. ....                             | 44 |
| Fig. 18 - Valores de densidade das misturas $[Colina][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico, a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). ....   | 44 |
| Fig. 19 - Comportamento geral da densidade em função da fracção molar das misturas $[Colina][Tf_2N]$ + etanol (...), $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol (— —) e $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol (—) a 25 °C. ....   | 45 |
| Fig. 20 - Representação gráfica da velocidade de som em função da fracção molar de líquido iónico do sistema $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). ....  | 46 |
| Fig. 21 - Representação gráfica da velocidade de som em função da fracção molar de líquido iónico do sistema $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). ....  | 47 |
| Fig. 22 - Representação gráfica da velocidade de som em função da fracção molar de líquido iónico do sistema $[Colina][Tf_2N]$ + etanol a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). ....  | 47 |
| Fig. 23 - Volumes molares de excesso e barras de erro a eles associadas das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 25 °C e respectivo ajuste R-K. ....   | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Fig. 24 - Volumes molares de excesso das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○). Ajustes Redlich-Kister (---).  | 50 |
| Fig. 25 - Volumes molares de excesso e barras de erro a eles associadas das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 25 °C e respectivo ajuste.   | 52 |
| Fig. 26 - Volumes molares de excesso das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○). Ajustes Redlich-Kister (- - -).  | 52 |
| Fig. 27 - Volume molar parcial de excesso, $V_i^E$ do etanol (1) e do LI (2) nas misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico. $V_1^E$ a 20 °C (- - -), $V_1^E$ a 35 °C (—), $V_2^E$ a 20 °C (•••) e $V_2^E$ a 35 °C (—). | 55 |
| Fig. 28 - Volume molar parcial de excesso, $V_i^E$ do etanol (1) e do LI (2) nas misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico. $V_1^E$ a 20 °C (- - -), $V_1^E$ a 35 °C (—), $V_2^E$ a 20 °C (•••) e $V_2^E$ a 35 °C (—). | 56 |
| Fig. 29 - Volume molar parcial de excesso a diluição infinita do LI, $V_2^{E,\infty}$ , e respectivas barras de erro nas misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da temperatura. Ajuste polinomial de 2º grau (—).                                      | 58 |
| Fig. 30 - Volume molar parcial de excesso a diluição infinita do LI, $V_2^{E,\infty}$ , e respectivas barras de erro nas misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol em função da temperatura. Ajuste polinomial de 2º grau (—).                                      | 58 |
| Fig. 31 - Compressão isentrópica molar das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○).  | 61 |
| Fig. 32 - Compressão isentrópica molar das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○).  | 61 |
| Fig. 33 - Compressão isentrópica molar de excesso das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○). Ajustes Redlich-Kister (- - -).   | 62 |

|  |    |
|--|----|
| Fig. 34 - Compressão isentrópica molar parcial de excesso, $K_{S,i}^E$ , do etanol (1) e do LI (2) em misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da fracção molar de líquido iónico. $K_1^E$ a 20 °C (---), $K_1^E$ a 35 °C (—), $K_2^E$ a 20 °C (•••) e $K_2^E$ a 35 °C (—)..... | 64 |
| Fig. 35 - Compressão isentrópica parcial de excesso a diluição infinita das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol e respectiva incerteza associada, em função da temperatura. Ajuste polinomial de 2º grau (—).....  | 66 |
| Fig. 36 - Expansão isobárica molar de excesso, $E_{P,m}^E$ das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol em função da composição, a 25 °C. Ajuste Redlich-Kister (---).....  | 67 |
| Fig. 37 - Representação gráfica dos valores de $E_T^N$ em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ), $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ) e $[Colina][Tf_2N]$ ( $\Delta$ ). .....  | 70 |
| Fig. 38 - Representação gráfica dos valores de $E_T^N$ de mistura em função da fracção molar de LI das misturas LI + etanol preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ) e $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ). Ajustes R-K (---). .....  | 71 |
| Fig. 39 - Representação gráfica dos valores de $\alpha$ em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ), $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ) e $[Colina][Tf_2N]$ ( $\Delta$ ). .....   | 73 |
| Fig. 40 - Representação gráfica dos valores de $\alpha$ de mistura em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ) e $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ). Ajustes R-K (---).....   | 74 |
| Fig. 41 - Representação gráfica dos valores de $\pi^*$ em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ), $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ) e $[Colina][Tf_2N]$ ( $\Delta$ ). .....  | 76 |
| Fig. 42 - Representação gráfica dos valores de $\pi^*$ de mistura em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ) e $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ). Ajustes R-K (---).....  | 76 |
| Fig. 43 - Representação gráfica dos valores de $\beta$ em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ), $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ) e $[Colina][Tf_2N]$ ( $\Delta$ ). .....  | 78 |

|   |    |
|---|----|
| Fig. 44 - Representação gráfica dos valores de $\beta$ de mistura em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com $[N_{4111}][Tf_2N]$ ( $\diamond$ ) e $[N_{4441}][Tf_2N]$ ( $\square$ ). Ajustes R-K (- - -).....             | 78 |
| Fig. 45 - Representação gráfica dos valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura, $\Delta SP$ , calculados a partir dos ajustes R-K, em função dos experimentais, das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol. Regressão linear (—)..... | 81 |
| Fig. 46 - Representação gráfica dos valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura, $\Delta SP$ , calculados a partir dos ajustes R-K, em função dos experimentais, das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol. Regressão linear (—)..... | 81 |

## Índice de tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Estrutura das sondas solvatocrômicas utilizadas e parâmetros solvatocrômicos calculados a partir da sua utilização.....   | 22 |
| Tabela 2 - Expressões utilizadas no cálculo dos parâmetros solvatocrômicos $E_T(30)$ , $E_T^N$ , $\alpha$ , $\pi^*$ e $\beta$ , onde $\lambda_{m\acute{a}x}$ é o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância da banda característica da sonda ( $i$ ) em causa e $\nu_i$ é o número de onda correspondente a $\lambda_{m\acute{a}x}$ ..... | 24 |
| Tabela 3 - Grau de pureza (%), quantidade de água e quantidade de iões halogeneto (ppm) presentes nos três LIs utilizados na altura da primeira abertura dos frascos...32  | 32 |
| Tabela 4 - Período de vibração da célula sob vácuo, $\tau_0$ e parâmetro $B$ a diferentes temperaturas. ....   | 38 |
| Tabela 5 - Valores dos coeficientes de regressão e desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ , associados à representação da figura 16. ....  | 43 |
| Tabela 6 - Valores dos parâmetros $A_k$ da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 24, incertezas padrão a eles associadas (indicadas entre parênteses) e desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ . ....   | 51 |
| Tabela 7 - Valores dos parâmetros $A_k$ da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 26, incertezas padrão a eles associadas (indicadas entre parênteses) e desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ . ....   | 53 |



|   |    |
|---|----|
| Tabela 8 - Valores de $V_2^{E,\infty}$ e respectivas incertezas associadas (entre parênteses) nos sistemas em estudo, a diferentes temperaturas. ....   | 57 |
| Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas do etanol e do $[N_{4111}][Tf_2N]$ puros a diferentes temperaturas. ....   | 60 |
| Tabela 10 - Valores dos parâmetros $B_k$ da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 33, incertezas padrão a eles associadas (indicadas entre parênteses) e desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ . .... | 63 |
| Tabela 11 - Valores de $K_2^{E,\infty}$ do LI no sistema $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol e respectivas incertezas associadas (entre parênteses) a diferentes temperaturas. ....  | 65 |
| Tabela 12 - Valores dos parâmetros da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 36 e desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ . ....   | 67 |
| Tabela 13 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos obtidos para o etanol puro a 25 °C. ....   | 69 |
| Tabela 14 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos obtidos para o $[N_{4111}][Tf_2N]$ puro a 25°C. ....   | 69 |
| Tabela 15 - Valores dos parâmetros de ajuste aos pontos experimentais das misturas LI + etanol, representados nas figuras 38, 40, 42 e 44, coeficiente de determinação, $R^2$ , e desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ . ....                 | 80 |
| Tabela 16 - Valores dos parâmetros, desvio padrão do ajuste, $\sigma_{Ajuste}$ , e coeficientes de determinação, $R^2$ , das regressões representadas nas figuras 45 e 46. ....   | 82 |
| Tabela 17 - Valores dos parâmetros e respectivos erros associados (indicados entre parênteses) dos ajustes Bosch aplicados aos números de onda das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol quando na presença de diferentes sondas solvatocrômicas... | 86 |
| Tabela 18 - Valores dos parâmetros e respectivos erros associados (indicados entre parênteses) dos ajustes Bosch aplicados aos números de onda das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol quando na presença de diferentes sondas solvatocrômicas... | 87 |
| Tabela 19 - Números de onda estimados do etanol, $\nu_1$ , e do LI, $\nu_2$ , e parâmetros de solvatação preferencial $f_{2/1}$ , $f_{12/1}$ e $f_{12/2}$ . ....  | 88 |
| Tabela 20 - Valores dos $\chi^2$ reduzidos e dos coeficientes de determinação, $R^2$ , dos ajustes Bosch aos valores dos números de onda correspondente ao máximo de  |    |

absorvância das sondas utilizadas em função de  $x_2$ . Ordem de solvatação preferencial de acordo com o modelo aplicado. ....89

Tabela A 1 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C. .... 100

Tabela A 2 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C. .... 101

Tabela A 3 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 30 °C. .... 102

Tabela A 4 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 35 °C. .... 103

Tabela A 5 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C. .... 104

Tabela A 6 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C. .... 105

Tabela A 7 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 30 °C. .... 106

Tabela A 8 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 35 °C. .... 107

Tabela A 9 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C. .... 108

Tabela A 10 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C. .... 108

Tabela A 11 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol a 30 °C. .... 108

Tabela A 12 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol a 35 °C. .... 109

Tabela B 1 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do RB 30 e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C. .... 110

|  |     |
|--|-----|
| Tabela B 2 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanisole e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....               | 111 |
| Tabela B 3 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitrofenol e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....                 | 112 |
| Tabela B 4 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do N,N-dimetil-4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C. ....  | 113 |
| Tabela B 5 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas em misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C. ....  | 114 |
| Tabela B 6 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do RB 30 e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....                        | 115 |
| Tabela B 7 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanisole e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....               | 116 |
| Tabela B 8 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitrofenol e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....                 | 117 |
| Tabela B 9 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do N,N-dimetil-4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C. ....  | 118 |
| Tabela B 10 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas em misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C. .... | 119 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela B 11 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do RB 30 e respectivos desvios padrão associados e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][ $Tf_2N$ ] + etanol a 25 °C..... | 119 |
| Tabela B 12 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanisole e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][ $Tf_2N$ ] + etanol a 25 °C.....                                  | 120 |
| Tabela B 13 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitrofenol e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][ $Tf_2N$ ] + etanol a 25 °C.....                                    | 120 |
| Tabela B 14 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do N,N-dimetil-4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][ $Tf_2N$ ] + etanol a 25 °C. ....                     | 121 |
| Tabela B 15 - Comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda, $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][ $Tf_2N$ ] + etanol a 25 °C.....                                  | 121 |
| Tabela B 16 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos e respectivos desvios padrão associados das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....  | 122 |
| Tabela B 17 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura das misturas $[N_{4111}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....   | 123 |
| Tabela B 18 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos e respectivos desvios padrão associados das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....  | 124 |
| Tabela B 19 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura das misturas $[N_{4441}][Tf_2N]$ + etanol a 25 °C.....   | 125 |
| Tabela B 20 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos e respectivos desvios padrão associados das misturas [Colina][ $Tf_2N$ ] + etanol a 25 °C. ....   | 126 |
| Tabela D 1 - Principais custos dos reagentes utilizados durante no procedimento experimental. ....   | 151 |

Tabela D 2 - Principais custos do material utilizado no procedimento experimental.  
..... 152

## **Advertências**

Todos os símbolos utilizados são explicitados na sua primeira instância, pelo que na lista de Símbolos das páginas xxiii e xix estão apenas os símbolos que surgem em mais do que uma secção.

## Símbolos

|                      |   |
|----------------------|---|
| $C_P$                | capacidade calorífica   |
| $C_{P,m}^{id}$       | capacidade calorífica isobárica molar ideal                             |
| $E_{P,m}$            | expansão isobárica molar  |
| $E_{P,m,i}^*$        | expansão isobárica molar do componente $i$ puro                         |
| $E_{P,m}^E$          | expansão isobárica molar de excesso                                     |
| $E_{P,m}^{id}$       | expansão isobárica molar ideal  |
| $E_T(30)$            | parâmetro solvatocrômico de polaridade                                  |
| $E_T^N$              | parâmetro solvatocrômico de polaridade normalizado                      |
| $H$                  | humidade  |
| $K_{S,i}^{E,\infty}$ | compressão isentrópica de excesso a diluição infinita do componente $i$ |
| $K_{S,m}$            | compressão isentrópica molar  |
| $K_{S,m}^E$          | compressão isentrópica molar de excesso                                 |
| $K_{S,m}^{id}$       | compressão isentrópica molar ideal                                      |
| $K_{S,\phi,i}^E$     | compressão isentrópica aparente de excesso do componente $i$            |
| $K_{T,m}^{id}$       | compressão isotérmica molar ideal                                       |
| $P$                  | pressão   |
| $Q_m$                | propriedade molar   |
| $Q_{m,i}^*$          | propriedade molar do componente $i$ puro                                |
| $Q_m^E$              | propriedade molar de excesso  |
| $Q_m^{id}$           | propriedade molar ideal   |
| $SP_i$               | parâmetro solvatocrômico do componente $i$                              |
| $T$                  | temperatura   |
| $u$                  | velocidade de som   |
| $V_i$                | volume molar parcial do componente $i$                                  |
| $V_i^E$              | volume molar parcial de excesso do componente $i$                       |
| $V_i^{E,\infty}$     | volume molar parcial de excesso a diluição infinita do componente $i$   |
| $V_m$                | volume molar  |
| $V_{m,i}^*$          | volume molar do componente $i$ puro                                     |
| $V_m^E$              | volume molar de excesso   |

|                |  |
|----------------|--|
| $V_m^{id}$     | volume molar ideal                                 |
| $V_{\phi,i}$   | volume molar aparente do componente $i$            |
| $V_{\phi,i}^E$ | volume molar aparente de excesso do componente $i$ |
| $x_i$          | fracção molar do componente $i$                    |

## Grego

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\alpha$               | parâmetro solvatocrómico de acidez                          |
| $\beta$                | parâmetro solvatocrómico de basicidade                      |
| $\Delta E_T^N$         | parâmetro solvatocrómico $E_T^N$ de mistura                 |
| $\Delta SP$            | parâmetro solvatocrómico de mistura                         |
| $\Delta\alpha$         | parâmetro solvatocrómico $\alpha$ de mistura                |
| $\Delta\beta$          | parâmetro solvatocrómico $\beta$ de mistura                 |
| $\Delta\pi^*$          | parâmetro solvatocrómico $\pi^*$ de mistura                 |
| $\kappa_S$             | compressibilidade isentrópica                               |
| $\lambda$              | comprimento de onda   |
| $\lambda_{\text{máx}}$ | comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância |
| $\mu$                  | momento dipolar   |
| $\nu$                  | número de onda  |
| $\nu_{\text{máx}}$     | número de onda correspondente ao máximo de absorvância      |
| $\pi^*$                | parâmetro solvatocrómico de dipolaridade/polarizabilidade   |
| $\rho$                 | densidade   |







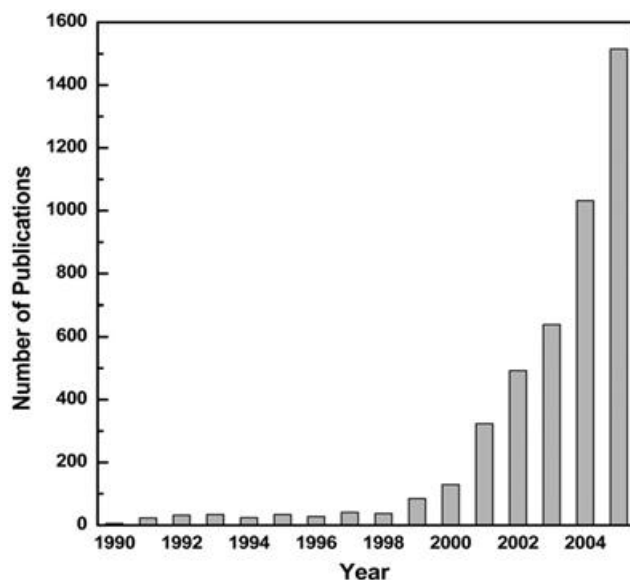
## 1. Introdução

A química e os diferentes processos a si associados estão em constante renovação. Seja por questões ambientais, seja pela procura de novos materiais inovadores, é na necessidade de concretização de novos objectivos que reside a origem do seu progresso.

Tradicionalmente e de um modo geral, na indústria química a maior parte das reacções decorre em meios reaccionais à base de solventes orgânicos moleculares. De facto, grande parte do conhecimento químico adquirido ao longo da história foi baseado no comportamento das moléculas em solução, em solventes deste tipo<sup>1</sup>. Com o desenvolvimento da indústria e, consequentemente, dos processos químicos associados, tornou-se indispensável o estudo e compreensão não só do comportamento e características dos solventes moleculares puros mas de possíveis misturas entre si. As misturas de solventes podem, de acordo com o processo, resultar não só num aumento do rendimento e da segurança do mesmo mas também na redução dos custos de operação, pelo que se tornaram apelativas do ponto de vista industrial. Deste modo, no sentido de compreender e prever o comportamento e interacção das espécies presentes em solução, torna-se fundamental o estudo das propriedades físico-químicas quer dos componentes puros, quer das misturas que deles possam resultar.

A utilização de solventes moleculares em reacções químicas e síntese de materiais tem levantado grandes preocupações no que respeita às eventuais implicações de impacto ambiental que daí possam resultar. Nos últimos anos, a diminuição da poluição tem sido um dos principais objectivos da indústria química, factor este que resultou numa constante procura de novos processos alternativos cujas implicações ambientais fossem reduzidas. Os líquidos iónicos (LI) têm ganho grande relevância neste contexto, tanto no âmbito académico como industrial, afirmando-se a nível global como uma nova classe de compostos capazes de substituir os solventes orgânicos voláteis (VOC) comuns. Actualmente, devido não só às propriedades únicas dos LIs mas também ao seu relacionamento com os processos da química verde, tem-se verificado um aumento significativo da

investigação científica destes compostos, como pode ser constatado através da análise da figura 1.



**Fig. 1 - Número de publicações contendo as palavras “ionic liquid”, no título, resumo e palavras-chave, em função do tempo<sup>2</sup>.**

### 1.1. Definição de Líquidos Iónicos

Líquidos iónicos são por definição materiais compostos exclusivamente por aniões e catiões, que fundem a uma temperatura igual ou inferior a 100 °C. Assim, esta categorização inclui líquidos iónicos que à temperatura ambiente se encontram ainda no estado sólido.

Apesar de serem conhecidos há quase um século<sup>1,3</sup>, só recentemente os líquidos iónicos ganharam relevância científica<sup>4</sup>. O actual entusiasmo gerado em torno desta nova classe de compostos deve-se às suas características físico-químicas únicas. A elevada estabilidade térmica e condutividade eléctrica, a janela electroquímica de grande amplitude (grande resistência a oxidações e reduções), o facto de serem excelentes solventes de uma grande variedade de compostos (orgânicos, inorgânicos e organometálicos), e terem uma pressão de vapor quase inexistente (o que resulta em baixa inflamabilidade) são algumas das principais características dos líquidos iónicos. Uma das grandes qualidades destes compostos é

que a sua estrutura pode ser projectada (ou desenhada) de acordo com a aplicação pretendida, através da selecção adequada dos iões constituintes. Como tal, a utilização destes compostos em áreas como, a electroquímica, análise química, engenharia e química-física, entre outras, é perfeitamente justificada. As suas funcionalidades são vastas podendo ser utilizados como fluidos de transferência de calor, lubrificantes, matrizes em métodos analíticos, electrólitos, ou solventes nos mais variados processos químicos e na síntese de novos materiais<sup>5,6,7</sup>.

De um modo geral, os líquidos iónicos são incolores ou com leves colorações de amarelo, laranja ou rosa. Há mesmo autores que afirmam que a coloração nos LIs se deve à presença de impurezas<sup>8</sup>.

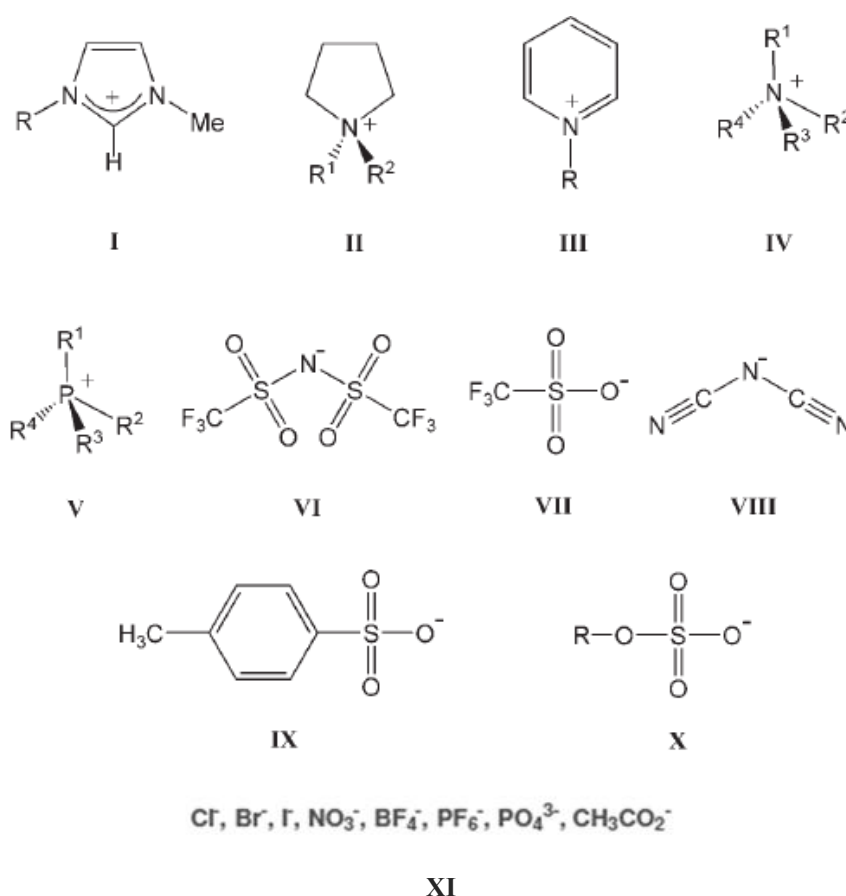


**Fig. 2 - Fotografia de um líquido iónico à temperatura ambiente.**

Embora a pureza dos líquidos iónicos usados por alguns químicos seja de certo modo negligenciada, a influência que a presença de impurezas tem nas suas propriedades fisico-químicas faz com que o seu estudo aprofundado seja crucial. A presença de água e de halogenetos, como iões cloreto ou brometo, nos líquidos iónicos tem uma forte influência em propriedades como a densidade, viscosidade e velocidades de reacção. Até à data, e embora existam estudos que incidem sobre diversos grupos de líquidos iónicos distintos, não são conhecidos estudos específicos da influência de impurezas sobre os líquidos iónicos estudados no presente trabalho. Nos estudos mencionados<sup>9</sup> foi reportado que a presença de iões cloreto em certos LIs provoca a diminuição da sua densidade, enquanto que a presença de água pode originar a formação de complexos com ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e líquido iónico<sup>9</sup>.

## 1.2. Estrutura, Propriedades e Características dos Líquidos Iônicos

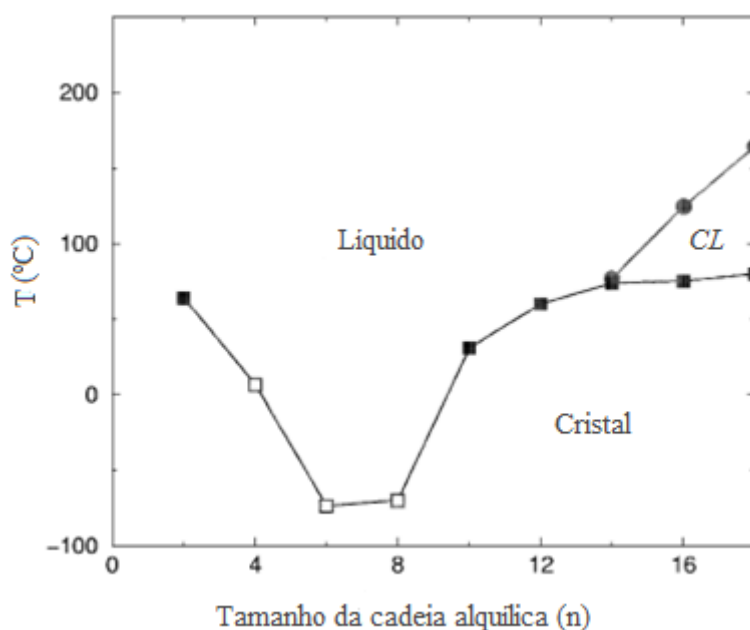
Um líquido iônico é constituído exclusivamente por iões. Os aniões e catiões utilizados nos líquidos iônicos são variados e determinam as suas propriedades químicas e físicas bem como a sua estabilidade. Na figura 3 são apresentados alguns dos principais iões usados em líquidos iônicos.



**Fig. 3 - Alguns dos principais iões utilizados em líquidos iônicos<sup>10</sup>. Alguns dos principais catiões são os que fazem parte da classe dos imidazólios (I), pirrolidínios (II), piridínios (III), tetraalquilamónios (IV) e tetraalquilfosfónios (V). Os aniões mais comuns são os pertencentes à classe dos bis(trifluorometanosulfonil)imidas (VI), trifluorometanosulfonatos (VII), dicianamidas (VIII), tosilatos (IX) e alquilsulfatos (X). Alguns aniões comuns de pequenas dimensões (XI)<sup>10,11</sup>.**

A substituição do anião num líquido iónico tem efeitos acentuados, tanto no seu comportamento químico como na sua estabilidade. Por outro lado, a alteração do

catião tem um efeito profundo nas propriedades físicas do composto. Algumas das propriedades afectadas pelo tipo de catião são, a temperatura de fusão, a viscosidade e a densidade. A variação do ponto de fusão com o tamanho da cadeia alquílica ( $C_n$ ) do catião num líquido iónico do tipo  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$  pode ser avaliada a partir do gráfico ilustrado na figura 4.



**Fig. 4 - Diagrama de fase dos líquidos iónicos  $[C_n\text{-mim}][PF_6]$ <sup>12</sup>. Na figura são visíveis as transições cristalinas (■), vítreas (□) e a transição do cristal-líquido, CL (●).**

Como se pode verificar, o ponto de fusão destes sais de hexafluorofosfato exhibe uma elevada dependência do comprimento da cadeia  $C_n$ , sendo este comportamento semelhante na grande maioria dos LIs. Podem portanto ser utilizados diferentes iões para produzir uma grande diversidade de líquidos iónicos, nos quais os aniões controlam principalmente as características químicas, e os catiões determinam, de um modo geral, as propriedades físicas. Para além do ponto de fusão, algumas propriedades dos LIs como, a solubilidade, a viscosidade, a condutividade, a polaridade, a estabilidade térmica e a janela electroquímica são de particular interesse. Algumas destas propriedades são em seguida brevemente analisadas<sup>12,13</sup>.

*Ponto de Fusão* – Por definição é considerado que os LIs fundem a, ou abaixo de 100 °C, encontrando-se uma grande parte deles no estado líquido à temperatura ambiente. O limite de 100 °C utilizado na classificação destes compostos não tem qualquer significado físico-químico tendo sido aceite por convenção. O baixo ponto de fusão dos LIs é resultante tanto da contribuição aniónica como catiónica. De um modo geral, catiões e aniões de grandes dimensões e baixo nível de simetria, reduzem o ponto de fusão dos LIs<sup>1,2</sup>.

*Viscosidade* – Geralmente os LIs são mais viscosos do que os solventes moleculares comuns, apresentando valores que variam, à temperatura ambiente, entre 10 e 500 Pa.s. De um modo geral, a viscosidade dos líquidos iónicos decresce substancialmente com o aumento da temperatura. Nestes compostos a viscosidade é determinada pelas forças de van der Waals e pontes de hidrogénio, embora forças electrostáticas também possam ser influentes. No que diz respeito às dimensões da cadeia alquílica do catião, quanto mais longa, maior a viscosidade do LI. Efectivamente, quanto maior for a cadeia alquílica maiores serão as forças de van der Waals entre catiões e consequentemente maior é a quantidade de energia necessária para que haja movimento “molecular”. Também os aniões têm influência sobre a viscosidade do material. Assim, aniões que possuam a capacidade de formar ligações de hidrogénio, como o  $PF_6^-$  ou o  $BF_4^-$ , dão origem a líquidos iónicos mais viscosos<sup>2</sup>. Na figura 5, é ilustrada a forma como a viscosidade depende da temperatura em diferentes líquidos iónicos.



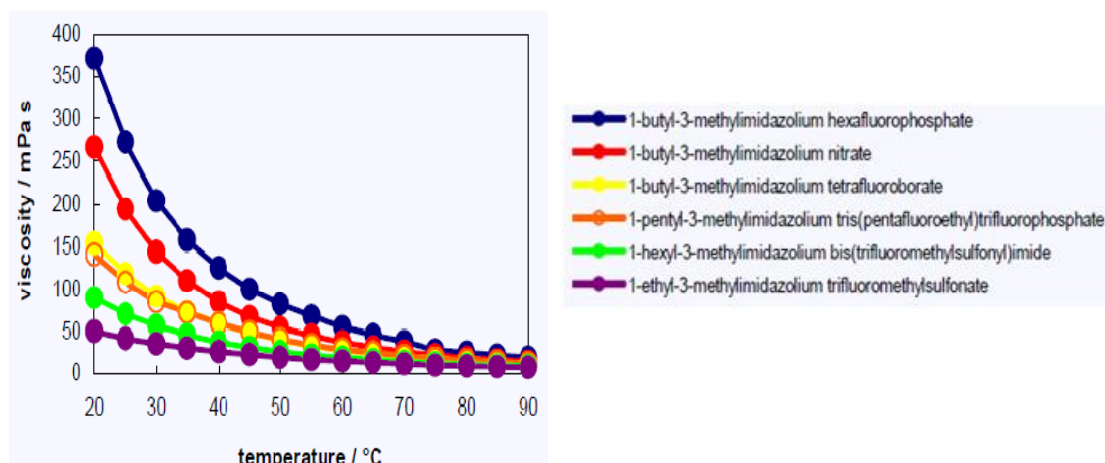


Fig. 5 - Viscosidade de vários líquidos iônicos em função da temperatura<sup>13</sup>.

*Densidade* – Os LIs são geralmente mais densos do que a água, possuindo densidades entre 1 e 1,6 g·cm<sup>-3</sup>. A densidade dos LIs diminui com o aumento da cadeia alquílica do catião, e é igualmente afectada pelo tipo de anião utilizado<sup>2</sup>. Na figura 6 é representada a variação da densidade com a temperatura para diferentes líquidos iônicos contendo o catião tetradecil(tri-hexil)fosfônio\*.

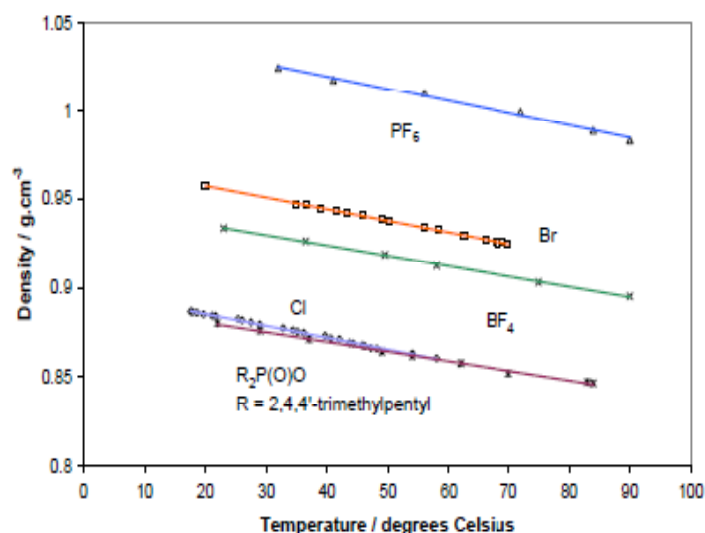


Fig. 6 - Efeito do anião na densidade de um líquido iônico<sup>13</sup>.

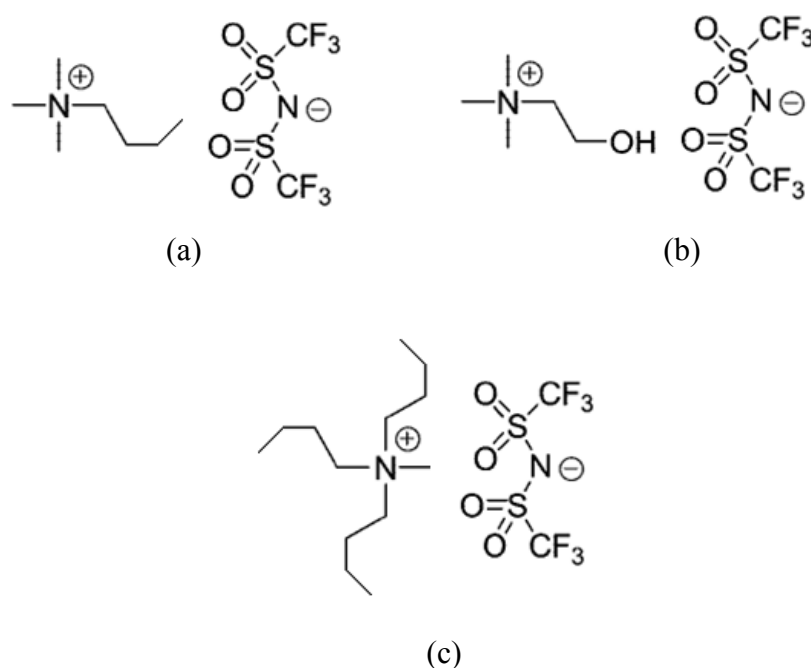
\* Os LI da classe dos fosfônios têm densidades relativamente baixas quando comparados com os LIs das classes dos imidazólio e tetraalquilamónio.

*Polaridade* – Os LIs são compostos que exibem elevada polaridade (esta propriedade é analisada com maior detalhe na secção 1.4.2). Geralmente a polaridade dos LIs é sensível à temperatura e quantidade de água presente no mesmo. Por serem fortemente polares, os LIs são um excelente meio reaccional tanto para reacções químicas como bioquímicas, já que permitem dissolver uma grande quantidade de substratos, sejam eles orgânicos, inorgânicos, organometálicos ou compostos poliméricos<sup>14</sup>.

Por terem características distintas dos restantes compostos, a medição de propriedades dos líquidos iónicos requer cuidados acrescidos relativamente a outras substâncias. A tendência para formar agregados em solução, a diferença de tamanho entre catiões e aniões, a elevada viscosidade e solubilidade e possíveis reacções com a água, são alguns dos factores que dificultam a medição das propriedades de um líquido iónico. Consequentemente, medições de uma propriedade (como a viscosidade) em circunstâncias idênticas pode facilmente dar origem a resultados diferentes<sup>5</sup>.

### 1.3. Líquidos Iónicos Estudados

No presente trabalho foram estudados três líquidos iónicos, cujas estruturas são apresentadas na figura 7, e suas misturas com etanol. Os líquidos iónicos utilizados possuem o mesmo anião ( $Tf_2N^-$ ) mas diferentes catiões, pertencentes à classe dos tetraalquilamónio ( $NR_1R_2R_3R_4^+$ ).



**Fig. 7 - Líquidos iônicos da classe dos tetraalquilamónio em estudo, (a) Butiltrimetilamónio bis(trifluorometilsulfonil)imida –  $[N_{4111}][Tf_2N]$ , (b) Colina bis(trifluorometilsulfonil)imida –  $[Colina][Tf_2N]$ , (c) Tributimetilamónio bis(trifluorometilsulfonil)imida –  $[N_{4441}][Tf_2N]$ .**

A escolha dos líquidos iónicos estudados foi feita mediante a consideração de vários aspectos. Factores como uma baixa viscosidade (no máximo entre 50 e 100 vezes superior à viscosidade da água) e baixa temperatura de fusão, foram preponderantes na escolha dos líquidos iónicos a utilizar.

No presente trabalho foram utilizados LIs com catiões pertencentes à classe dos tetraalquilamónio, pois para além de serem mais baratos do que outros, são amplamente utilizados como meio reaccional e como catalisadores em síntese química<sup>15</sup>. A alteração do catião nos três LIs, mantendo o anião em todos eles, permitiu o estudo aprofundado do efeito do catião, nomeadamente no que respeita às dimensões da cadeia carbonada do mesmo, nas propriedades micro e macroscópicas dos líquidos iónicos puros e suas misturas com etanol. Este efeito é evidenciado quando comparados o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  e o  $[N_{4441}][Tf_2N]$ . Por outro lado, o estudo do  $[Colina][Tf_2N]$  permitiu a análise da influência do aumento da hidrofilicidade num sistema através da introdução de um grupo hidroxilo no catião do LI.

No que diz respeito ao anião, foi utilizado o [bis(trifluorometil)sulfonil]imida que geralmente contribui para baixar o ponto de fusão e a viscosidade dos líquidos iónicos dos quais faz parte. A presença deste anião num LI contribui também para um aumento da sua condutividade eléctrica e estabilidade térmica, química e electroquímica. Ao contrário de outros iões como o  $BF_4^-$  e  $PF_6^-$  que hidrolisam quando na presença de humidade formando ácido fluorídrico, entre outros compostos, iões mais complexos perfluorados como o  $[Tf_2N]^-$  não exibem este tipo de comportamento<sup>10,16,17,18</sup>.

O nível de impurezas dos LIs escolhidos foi também tido em conta uma vez que até pequenas quantidades de água e iões halogeneto podem influenciar dramaticamente as propriedades físico-químicas dos mesmos.

#### 1.4. Caracterização de Sistemas Químicos

São as características únicas dos líquidos iónicos que permitem a sua aplicação como solventes eficazes em processos onde os compostos orgânicos voláteis são inaplicáveis ou de baixa eficiência. Estas características fazem com que os líquidos iónicos tenham grande aplicabilidade numa vasta gama de processos químicos, sendo por isso estudados em várias áreas do âmbito científico. A compreensão das propriedades físico-químicas dos LIs é por isso importante para que estes compostos possam ser conscientemente utilizados em reacções químicas e processos industriais como extracções, sínteses e separações<sup>19</sup>. Efectivamente, o desenvolvimento industrial exige uma informação fidedigna relativamente às propriedades físico-químicas dos LIs e suas misturas com solventes moleculares, informação esta indispensável no desenvolvimento de modelos de concepção, gestão energética ou avaliação do impacto ambiental de diferentes processos químicos<sup>20</sup>.

A importância do estudo e caracterização das propriedades micro e macroscópicas de misturas de líquidos iónicos com solventes orgânicos moleculares é enorme, uma vez que a maioria das aplicações químicas e tecnológicas dos LIs ocorre em misturas onde estes são utilizados como co-solventes. Contudo, embora a investigação de novas misturas LI-solventes moleculares esteja a aumentar, a

caracterização das propriedades termodinâmicas e termofísicas destes sistemas é ainda escassa, principalmente quando consideradas as inúmeras combinações de compostos possíveis<sup>4,20-24</sup>. De facto, dada a enorme quantidade de combinações possíveis de aniões e catiões para a formação de novos LIs, torna-se difícil a determinação experimental de todas as propriedades destes compostos. Deste modo, é importante o conhecimento do seu comportamento físico-químico no sentido de melhor prever as suas propriedades através de modelos teóricos e computacionais<sup>21</sup>.

Como já observado, os líquidos iónicos não são compostos simples, possuindo quase sempre iões assimétricos, flexíveis e de carga electrostática deslocalizada. A complexidade das interacções interiónicas dificulta a previsão das suas propriedades físico-químicas, o que por vezes resulta numa escolha inadequada dos iões constituintes de acordo com o fim pretendido<sup>19,25</sup>. Esta constatação torna ainda mais relevante a importância de que se reveste o estudo e caracterização das propriedades dos LIs e suas misturas com solventes moleculares.

#### **1.4.1. Propriedades Macroscópicas**

A caracterização termodinâmica de sistemas químicos através da determinação experimental de propriedades macroscópicas, como a densidade e velocidade do som e a sua variação com a temperatura e composição da mistura, permite um conhecimento aprofundado das interacções entre espécies em solução. Interacções soluto-solvente e solvente-solvente assim como efeitos de empacotamento das espécies e alterações nas agregações moleculares são alguns dos fenómenos caracterizados por estas propriedades particularmente sensíveis às interacções estruturais<sup>23,26,27</sup>.

No presente trabalho foram medidas, como propriedades macroscópicas, a densidade e a velocidade de som de três sistemas LI + etanol a diferentes temperaturas (20 °C, 25 °C, 30 °C e 35 °C) e em toda a gama de fracções molares. A partir dos valores obtidos foram calculadas propriedades derivadas discriminativas das interacções moleculares verificadas em cada um dos sistemas em estudo.

Assim, uma vez determinadas as densidades de sistemas LI + etanol a diferentes temperaturas e concentrações, pode calcular-se o volume molar da mistura,  $V_m$ , de acordo com seguinte expressão,

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \quad (1.1)$$

onde  $V$ ,  $n$  e  $\rho$  são respectivamente, o volume, a quantidade de substância expressa em moles e a densidade da mistura,  $M_1$  e  $M_2$  são respectivamente, as massas molares do etanol e LI e  $x_1$  e  $x_2$  são respectivamente, as fracções molares do etanol e do LI.

As quantidades de excesso representam a diferença dos valores de uma determinada propriedade de uma mistura real em relação aos valores dessa propriedade, caso a mistura apresentasse comportamento ideal, sendo genericamente definidas por,

$$Q_m^E = Q_m - Q_m^{id} \quad (1.2)$$

onde  $Q_m^E$  é a quantidade molar de excesso e  $Q_m^{id}$  corresponde à parte molar ideal de  $Q_m$ .

Esta equação é usada tanto para propriedades termodinâmicas Gibbsianas como não-Gibbsianas. Contudo, quando se pretende calcular as propriedades molares ideais de misturas observa-se uma diferença fundamental entre propriedades Gibbsianas e não-Gibbsianas<sup>28</sup>. Para as propriedades Gibbsianas utiliza-se uma relação que considere uma regra de mistura média das fracções molares, descrita por,

$$Q_m^{id} = x_1 Q_{m,1}^* + x_2 Q_{m,2}^* \quad (1.3)$$

onde  $Q_{m,1}^*$  e  $Q_{m,2}^*$  representam as propriedades molares de cada um dos constituintes da mistura, puros e nas mesmas condições de temperatura e pressão do meio. Esta

relação pode então ser aplicada a propriedades Gibbsianas como os volumes molares e as expansões isobáricas<sup>27</sup>.

Assim, uma vez obtido o valor experimental de densidade da mistura, pode ser calculado o seu volume molar de excesso,  $V_m^E$ , a partir da expressão,

$$V_m^E = V_m - V_m^{id} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - x_1 \frac{M_1}{\rho_1} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \quad (1.4)$$

onde  $V_m^{id}$  é o volume molar da mistura ideal e  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são, respectivamente a densidade do etanol e do LI puros.

Aos valores obtidos para os volume molares de excesso foram aplicados ajustes de Redlich-Kister (R-K), posteriormente representados em função da composição<sup>4,24</sup>. O modelo de Redlich-Kister permite, de uma forma simples, correlacionar e/ou prever as propriedades molares de excesso de uma mistura binária ou ternária em termos da fracção molar de um dos seus componentes. A expressão utilizada foi a seguinte,

$$V_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A_k (1 - 2x_2)^k \quad (1.5)$$

onde  $A_k$  são os coeficientes da regressão multiparamétrica efectuada.

As propriedades molares parciais dependem da composição da mistura e são muito sensíveis a padrões de agregação exibidos pelas espécies presentes em solução<sup>26</sup>. O volume molar parcial do componente 1 numa mistura binária, pode ser visto como a contribuição desse componente para o volume total dessa mistura, considerando constantes a pressão e temperatura, e fracção molar do componente 2.

$$V_1 = \left( \frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{P, T, x_2} \quad (1.6)$$

O volume molar parcial é dependente da forma como as moléculas interagem e dos arranjos estruturais formados em solução e como tal não tem necessariamente o mesmo valor que o volume molar do componente puro<sup>21,26</sup>. As expressões utilizadas no cálculo dos volumes molares parciais de excesso de cada um dos componentes numa mistura binária,  $V_1^E$  e  $V_2^E$ , são as seguintes,

$$V_1^E = V_m^E - x_2 \frac{dV_m^E}{dx_2} \quad (1.7)$$

$$V_2^E = V_m^E + x_1 \frac{dV_m^E}{dx_2} \quad (1.8)$$

Também as quantidades molares aparentes são há muito utilizadas na descrição de propriedades de soluções<sup>27</sup>. Assim, a partir dos valores experimentais de densidade, podem ser determinados os volumes molares aparentes do LI,  $V_{\phi,2}$ , em cada um dos sistemas. Para isso é utilizada a seguinte expressão,

$$V_{\phi,2} = \frac{M_2 W_1 (\rho_1 - \rho)}{W_2 \rho \rho_1} + \frac{M_2}{\rho} \quad (1.9)$$

que é equivalente a,

$$V_{\phi,2} = \frac{V_m - x_1 V_{m,1}^*}{x_2} \quad (1.10)$$

onde  $W_1$  e  $W_2$  são, respectivamente, as massas de etanol e LI e  $V_{m,1}^*$  é o volume molar do etanol puro, à mesma temperatura e pressão.

A expansão isobárica molar,  $E_{P,m}$  de uma mistura é definida por



$$E_{P,m} = \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \quad (1.11)$$

Deste modo, a partir da representação de  $V_m$  em função de  $T$  para cada composição, pode ser escolhida a função que melhor se ajuste aos valores experimentais obtidos. Por derivação da equação de ajuste são então obtidos os valores da expansão isobárica molar. Uma vez obtidos os valores de  $E_{P,m}$ , os valores de excesso desta propriedade podem ser calculados recorrendo novamente às expressões (1.2) e (1.3). Desta forma,

$$E_{P,m}^E = E_{P,m} - E_{P,m}^{id} = E_{P,m} - (x_1 E_{P,m,1}^* + x_2 E_{P,m,2}^*) \quad (1.12)$$

Lara e Desnoyers<sup>29</sup> descrevem quantidades molares aparentes de excesso,  $Q_{\phi,i}^E$  por utilização de uma expressão termodinâmica simples, válida para misturas binárias e descrita por,

$$Q_{\phi,i}^E = \frac{Q_m^E}{x_i} \quad (1.13)$$

onde  $i$  é um dos componentes da mistura.

Os volumes molares aparentes de excesso,  $V_{\phi,i}^E$  podem ser calculados a partir de

$$V_{\phi,i}^E = \frac{V_m^E}{x_i} \quad (1.14)$$

A interpretação dos volumes molares aparentes a diluição infinita permite aprofundar o estudo da natureza das interações soluto-solvente. A utilização da expressão 1.14 em conjunto com a expressão 1.5 permite a obtenção dos valores dos volumes molares aparentes a diluição infinita expressos em termos dos coeficientes  $A_k$ .

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} V_{\phi,1}^E = V_1^{E,\infty} = \sum_{k=\text{par}} A_k - \sum_{k=\text{impar}} A_k \quad (1.15)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} V_{\phi,2}^E = V_2^{E,\infty} = \sum_k A_k \quad (1.16)$$

Conjugando os valores experimentais de densidade e velocidade do som,  $u$ , é possível calcular diversas propriedades derivadas que permitem uma caracterização do sistema ainda mais efectiva. Desta forma, utilizando a equação de Newton-Laplace (1.17) é obtida a compressibilidade isentrópica,  $\kappa_S$ , da mistura.

$$\kappa_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (1.17)$$

Relacionando a compressibilidade isentrópica com o volume molar da mistura é então obtida a compressão molar isentrópica,  $K_{S,m}$  do sistema.

$$K_{S,m} = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = V_m \cdot \kappa_S \quad (1.18)$$

Deste modo, e de acordo com a equação geral (1.2) a compressão molar isentrópica de excesso,  $K_{S,m}^E$  é dada por

$$K_{S,m}^E = K_{S,m} - K_{S,m}^{id} \quad (1.19)$$

A compressão molar isentrópica é uma propriedade não-Gibbsiana, como tal, a compressão molar isentrópica ideal não pode ser determinada a partir da expressão (1.3), sendo descrita pela seguinte relação<sup>27</sup>,

$$K_{S,m}^{id} = K_{T,m}^{id} - T(E_{P,m}^{id})^2 / C_{P,m}^{id} \quad (1.20)$$

onde  $K_{T,m}^{id}$  é a compressão isotérmica molar ideal e  $C_{P,m}^{id}$  é a capacidade calorífica isobárica molar ideal da mistura. Uma vez que  $K_{T,m}^{id}$ ,  $E_{P,m}^{id}$  e  $C_{P,m}^{id}$  são propriedades Gibbssianas, todas elas obedecem à regra de mistura genericamente descrita pela equação (1.3). Deste modo, conjugando as expressões (1.3) e (1.20) temos

$$K_{S,m}^{id} = \underbrace{(x_1 K_{T,m,1}^* + x_2 K_{T,m,2}^*)}_{K_{T,m}^{id}} - T \frac{\overbrace{(x_1 E_{P,m,1}^* + x_2 E_{P,m,2}^*)^2}^{E_{P,m}^{id}}}{\underbrace{x_1 C_{P,m,1}^* + x_2 C_{P,m,2}^*}_{C_{P,m}^{id}}} \quad (1.21)$$

Analogamente à expressão (1.20), temos

$$K_{S,m}^* = K_{T,m}^* - T(E_{P,m}^*)^2 / C_{P,m}^* \quad (1.22)$$

Logo,

$$K_{T,m}^* = K_{S,m}^* + T(E_{P,m}^*)^2 / C_{P,m}^* \quad (1.23)$$

Uma vez que  $K_{S,m}^*$  e  $E_{P,m}^*$  podem ser calculados utilizando as expressões mencionadas anteriormente, se os valores de  $C_{P,m}^*$  forem conhecidos, então por aplicação da equação (1.23) são obtidos os valores de  $K_{T,m}^*$  para os componentes dos sistemas em estudo. Uma vez determinados os valores de  $C_{P,m}^{id}$ ,  $E_{P,m}^{id}$  e  $K_{T,m}^{id}$ , pode-se então por aplicação da equação (1.20) determinar os valores de  $K_{S,m}^{id}$  e consequentemente  $K_{S,m}^E$  utilizando a expressão (1.19).

Analogamente ao que foi feito para os volumes molares de excesso, podem ser aplicados modelos de ajustes Redlich-Kister aos valores experimentais de  $K_{S,m}^E$  em função da fracção molar de líquido iónico a partir da seguinte expressão,

$$K_{S,m}^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n B_k (1 - 2x_2)^k \quad (1.24)$$

onde  $B_k$  são os coeficientes determinados na regressão multiparamétrica efectuada.

Da mesma forma que se calcula  $V_i^{E,\infty}$ , podem ser determinados os valores de  $K_{S,i}^{E,\infty}$  utilizando as expressões (1.25) e (1.26).

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} K_{S,\phi,1}^E = K_{S,1}^{E,\infty} = \sum_{k=\text{par}} B_k - \sum_{k=\text{impar}} B_k \quad (1.25)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} K_{S,\phi,2}^E = K_{S,2}^{E,\infty} = \sum_k B_k \quad (1.26)$$

A análise da variação de  $K_{S,i}^E$  com a composição permite obter informação detalhada, não só de padrões de agregação mas também de alterações na conformação das espécies formadas em solução<sup>27</sup>.

#### 1.4.2. Propriedades Microscópicas

A grande maioria das reacções decorre na presença de solventes como meios reaccionais. De facto, são diversas as propriedades químicas e físicas dos sistemas que dependem do solvente utilizado podendo-se mesmo afirmar que uma reacção química não pode ser separada do meio em que decorre. Velocidades de reacção, equilíbrio químico e o posicionamento de bandas de absorção de alguns solutos, são todos eles fenómenos dependentes do solvente utilizado. As interacções moleculares entre soluto e solvente são complexas e difíceis de quantificar, sendo imprescindível o estudo da natureza do solvente para o conhecimento do impacto do mesmo numa reacção química ou num processo de solubilização<sup>30,31</sup>.

A caracterização fisico-química dos líquidos iónicos é fundamental não só para a previsão do seu comportamento quando utilizados como co-solventes mas também para a comparação com os solventes moleculares que virão a substituir no futuro<sup>32</sup>.

Uma forma usual de determinar a “força” de um solvente é através da sua polaridade. No que respeita aos solventes moleculares, a polaridade de um líquido puro é tipicamente descrita por propriedades de solvente tais como a constante dieléctrica, o momento dipolar ou o índice de refração. Contudo, as interacções soluto-solvente ocorrem a um nível microscópico, relacionando-se com as características da esfera de solvatação do soluto<sup>31,32</sup>. Deste modo, a polaridade de um solvente consiste, em termos gerais, na sua capacidade de solvatar os reagentes, produtos e complexos activados, sejam iões ou moléculas no estado fundamental ou primeiro estado excitado, envolvidos no equilíbrio químico. Esta capacidade de solvatação (ou poder de solvatação) depende por isso de todas as interacções entre as moléculas, sejam específicas como as pontes de hidrogénio, sejam não específicas como as ligações indutivas<sup>30,31</sup>.

As interacções entre os constituintes do meio influenciam as propriedades micro e macroscópicas do mesmo. Assim, a partir do estudo de determinadas propriedades, pode ser feita a caracterização dos sistemas em termos das interacções existentes nos mesmos. Uma forma simples e conveniente de estudar as interacções entre soluto e solvente numa mistura é através da utilização de sondas moleculares solvatocrómicas, dado que a energia de transição do indicador depende da composição do solvente e, em particular, das suas propriedades na esfera de solvatação do soluto<sup>33,34</sup>.

#### **1.4.2.1. Solvatocromismo**

O solvatocromismo consiste na capacidade de uma substância química “mudar de cor” quando se verifica uma variação da polaridade do solvente. Como tal, o solvatocromismo descreve a variação na posição, intensidade e forma das bandas de absorção de radiação UV-Vis de um soluto quando a polaridade do meio se altera.

O solvatocromismo pode ser classificado como positivo ou negativo, dependendo da alteração provocada pelo solvente na posição da banda de absorção da radiação UV-Vis da sonda. Como tal, com o aumento da polaridade do solvente o

solvatocromismo é negativo se houver uma variação hipsocrómica (ou azul) da banda de absorção da radiação UV-Vis do soluto. Neste tipo de solvatocromismo o deslocamento da banda de absorção ocorre para menores comprimentos de onda, ou seja, no sentido do azul na gama do visível. Por outro lado, se com o aumento da polaridade do solvente se verificar uma variação batocrómica (ou vermelha) da banda de absorção da radiação UV-Vis do soluto, então o solvatocromismo é positivo. Neste tipo de solvatocromismo o deslocamento da banda de absorção ocorre para maiores comprimentos de onda, ou seja, no sentido do vermelho na gama do visível. Assim, se com o aumento da polaridade do solvente a estabilidade da molécula solvatada for maior no estado fundamental do que no estado excitado<sup>†</sup>, então ocorrerá solvatocromismo negativo. Analogamente, se com o aumento da polaridade do solvente se verificar maior estabilidade da molécula solvatada no estado excitado relativamente ao estado fundamental, então ocorrerá solvatocromismo positivo.

Deste modo, o solvatocromismo associado a um dado soluto ou sonda molecular depende da estrutura química e das propriedades físicas da esfera de solvatação e do solvente, factores esses que influenciam a força das interacções soluto-solvente quer no estado fundamental, quer no estado excitado de Franck-Condon. As sondas solvatocrómicas que sofrem grandes variações do momento dipolar permanente quando excitadas, geralmente exibem intenso solvatocromismo. De um modo geral, se o momento dipolar do soluto aumentar durante a transição electrónica ( $\mu_g < \mu_e$ ), verifica-se solvatocromismo positivo. Por outro lado, se ocorrer uma diminuição do momento dipolar do soluto durante a transição electrónica ( $\mu_g > \mu_e$ ), observa-se solvatocromismo negativo. Contudo, para além da alteração provocada no momento dipolar do soluto, a capacidade do mesmo em doar ou aceitar prótons e/ou doar ou aceitar electrões das moléculas de solvente que o rodeiam, seja no estado excitado seja no estado fundamental, é determinante no tipo e extensão do solvatocromismo exibido<sup>30,31</sup>.

---

<sup>†</sup> Neste contexto o estado excitado corresponde ao estado excitado de Franck-Condon e neste caso o soluto no estado fundamental tem um maior momento dipolar que no estado excitado.

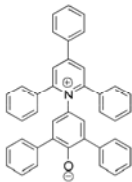
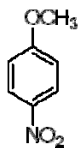
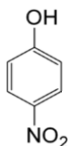
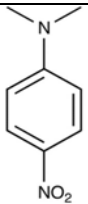
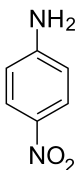
#### 1.4.2.2. Parâmetros Solvatocrómicos

Devido ao facto da polaridade não poder ser directamente quantificada através de uma única propriedade física do solvente, como uma constante dielétrica ou momento dipolar, foram introduzidos os denominados parâmetros empíricos de polaridade do solvente.

Para a determinação destes parâmetros são utilizados indicadores corados (ou sondas solvatocrómicas) cuja excitação electrónica varia de acordo com a composição do meio e propriedades na sua esfera de solvatação. Os parâmetros solvatocrómicos têm-se demonstrado eficazes na correlação de propriedades físicas e químicas envolvidas na interacção entre componentes de uma mistura, bem como nas actividades biológicas dos compostos<sup>35</sup>.

Embora de um modo geral seja utilizado apenas um indicador para estabelecer uma escala de polaridade específica, em certas escalas podem ser utilizados pares de sondas para a caracterização de um determinado parâmetro solvatocrómico. Na tabela seguinte são apresentadas as sondas utilizadas nos estudos dos parâmetros solvatocrómicos efectuados neste trabalho.

**Tabela 1 - Estrutura das sondas solvatocrômicas utilizadas e parâmetros solvatocrômicos calculados a partir da sua utilização.**

| Sonda Solvatocrômica <sup>‡</sup><br>(i) | Estrutura   | Parâmetro Solvatocrômico      |                                      |
|--|---|-------------------------------|--------------------------------------|
|  |   | Cálculo a partir de uma sonda | Cálculo a partir de um par de sondas |
| Betaína de Reichardt<br>(RB30)<br>(4)    |    | $E_T(30), E_T^N$              | $\alpha_{4-1}, \alpha_{4-5}$         |
| 4-Nitroanisole<br>(1)                    |    | $\pi^*_1$                     | $\alpha_{4-1}, \beta_{1-2}$          |
| 4-Nitrofenol<br>(2)                      |   | -                             | $\beta_{1-2}$                        |
| N,N-Dimetil-4-Nitroanilina<br>(5)        |  | $\pi^*_5$                     | $\beta_{5-3}, \alpha_{4-5}$          |
| 4-Nitroanilina<br>(3)                    |  | -                             | $\beta_{5-3}$                        |

De entre os indicadores utilizados o mais comum é a betaína de Reichardt nº 30 (RB30) cuja absorção na gama do visível tem sido igualmente utilizada em estudos solvatocrômicos com o intuito de gerar uma escala de polaridade do solvente designada por  $E_T(30)$ . Os valores de  $E_T(30)$  são valores de energias molares de transição da betaína de Reichardt medidos em solventes de diferente polaridade, à temperatura e pressão ambientes (25 °C e 1 bar, respectivamente) e que permitem o

<sup>‡</sup> Os números entre parênteses são meramente identificativos das sondas em causa.



estudo de diferentes características do solvente como a dipolaridade, polarizabilidade e carácter doador ou aceitador de ligações de hidrogénio<sup>31,36</sup>. A escala  $E_T(30)$  é deste modo um indicador geral da polaridade que permite essencialmente medir a acidez, a dipolaridade e a polarizabilidade do meio.

As escalas  $\alpha$  e  $\beta$  foram construídas por aplicação de métodos comparativos com o intuito de documentar as interacções soluto-solvente não só de compostos moleculares mas também de espécies iónicas<sup>37-40</sup>.

No estabelecimento da escala  $\pi^*$  é utilizado um procedimento semelhante ao adoptado nas escalas  $\alpha$  e  $\beta$ , sendo igualmente utilizado o método comparativo. O parâmetro  $\pi^*$  correlaciona os efeitos solvatocrómicos de transições electrónicas  $p \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ <sup>39</sup>, permitindo estudar a dipolaridade/polarizabilidade e/ou interacções eletrostáticas do meio, no caso dos LIs. O parâmetro  $\pi^*$  reflecte a energia induzida na sonda pelo campo eléctrico que a rodeia, fornecendo sobretudo informação quanto às interacções entre as moléculas da sonda e as cargas dos iões do líquido iónico<sup>41</sup> (quando a sonda é preferencialmente solvatada pelo LI). Esta contribuição, não é observada em solventes moleculares o que faz com que os valores de  $\pi^*$  sejam de um modo geral superiores nos LI<sup>10</sup>.

Na tabela 2 encontram-se os parâmetros solvatocrómicos em estudo no presente trabalho, bem como as expressões utilizadas na sua determinação.

**Tabela 2 - Expressões utilizadas no cálculo dos parâmetros solvatocrômicos  $E_T(30)$ ,  $E_T^N$ ,  $\alpha$ ,  $\pi^*$  e  $\beta$ , onde  $\lambda_{\text{máx}}$  é o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância da banda característica da sonda ( $i$ ) em causa e  $\nu_i$  é o número de onda correspondente a  $\lambda_{\text{máx}}$ .**

| Parâmetro Solvatocrômico | Referência Literária | Expressão   | Medida de                                     |
|--------------------------|----------------------|---|---|
| $E_T(30)$                | 22, 23, 27           | $E_T(30) = \frac{28591}{\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})}$ | Acidez,<br>Dipolaridade e<br>Polarizabilidade |
| $E_T^N$                  | 22,23                | $E_T^N = \frac{E_T(30) - 30,7}{32,4}$                     |   |
| $\alpha_{4-1}$           | 33                   | $\alpha_{4-1} = \frac{1,873\nu_1 - 74,58 + \nu_4}{6,24}$  | Acidez  |
| $\alpha_{4-5}$           | 33                   | $\alpha_{4-5} = \frac{1,318\nu_5 - 47,7 + \nu_4}{5,47}$   |   |
| $\pi^*_1$                | 33                   | $\pi^*_1 = \frac{\nu_1 - 34,12}{-2,40}$                   | Dipolaridade/<br>Polarizabilidade             |
| $\pi^*_5$                | 33                   | $\pi^*_5 = \frac{\nu_5 - 28,18}{-3,52}$                   |   |
| $\beta_{1-2}$            | 33                   | $\beta_{1-2} = \frac{1,0434\nu_1 - 0,57 - \nu_2}{2}$      | Basicidade                                    |
| $\beta_{5-3}$            | 33                   | $\beta_{5-3} = \frac{0,9841\nu_5 + 3,49 - \nu_3}{2,759}$  |   |

A expressão utilizada no cálculo do  $E_T^N$  foi obtida através da normalização do parâmetro  $E_T(30)$  onde o tetrametilsilano (TMS) e a água foram considerados, respectivamente, como o composto menos e mais polar de um conjunto de solventes moleculares de referência. Nesse sentido o valor de  $E_T^N$  do TMS é igual a 0 enquanto que o da água é igual a 1<sup>30</sup>.

O parâmetro  $\pi^*$  é calculado a partir de expressões aplicáveis a sondas distintas. Ambas as equações foram normalizadas de modo a que o valor de  $\pi^*$  do ciclohexano seja igual a 0 enquanto que o  $\pi^*$  do dimetilsulfóxido (DMSO) seja igual a 1.

As expressões usadas no cálculo de  $\beta$  utilizam diferentes pares de sondas e foram desenvolvidas de modo a resultarem em  $\beta = 1$  para a hexametilfosforamida.

Finalmente, as expressões utilizadas no cálculo do parâmetro  $\alpha$  utilizam diferentes pares de sondas e foram normalizadas de forma a que o  $\alpha$  do metanol correspondesse ao valor de 1 da escala de acidez<sup>42</sup>.

A partir da interpretação da representação de cada um dos parâmetros solvatocrômicos,  $SP$ , em estudo em função da fracção molar de líquido iónico pode ser feito o estudo das interacções moleculares sonda-solvente bem como solvente-solvente. Para melhor interpretação destes fenómenos podem ser calculados os “parâmetros solvatocrômicos de mistura”,  $\Delta SP$ , ou seja, a variação das propriedades de mistura determinadas, relativamente às dos componentes (LI e etanol) da mistura puros. Deste modo,

$$\Delta SP = SP - \sum_{i=1}^2 x_i SP_i \quad (1.27)$$

onde  $SP$  e  $SP_i$  são respectivamente, os parâmetros solvatocrômicos de mistura e dos componentes puros e  $x_i$  é a fracção molar de um desses componentes. Utilizando um ajuste de Redlich-Kister, os parâmetros solvatocrômicos numa mistura binária, a temperatura constante, podem ser expressos por,

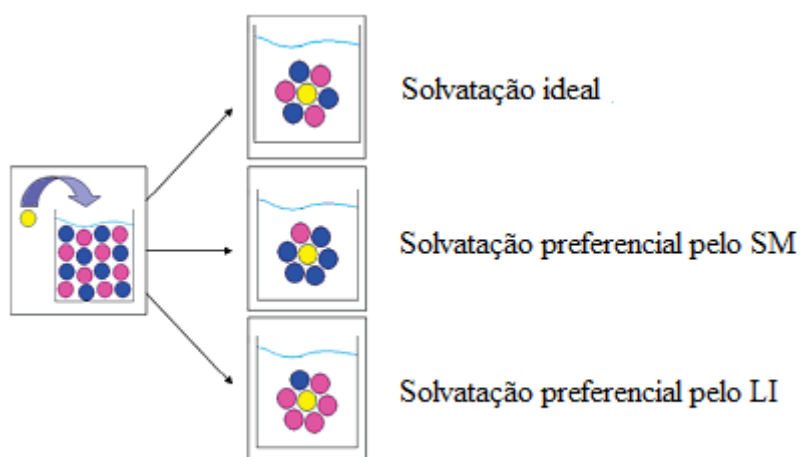
$$SP = x_1 SP_1 + x_2 SP_2 + x_1 x_2 \sum_{j=0}^k A_j (x_1 - x_2)^j \quad (1.28)$$

onde  $SP_1$  e  $SP_2$  são parâmetros solvatocrômicos do componente 1 e 2, respectivamente e  $A_j$  são os coeficientes da expansão polinomial de grau  $k$ <sup>35,43</sup>.

O estudo das propriedades físico-químicas que dependem de interacções entre a sonda e o meio, é mais complexo em misturas do que em substâncias puras<sup>44</sup>. Nestes sistemas pode ocorrer solvatação preferencial da sonda por qualquer um dos componentes presentes e/ou por uma terceira espécie formada por interacções específicas LI – solvente molecular. A solvatação preferencial ocorre sempre que

existe uma diferença entre a fracção molar de solvente no seio da solução e na esfera de solvatação da sonda. Por outras palavras, a solvatação preferencial é resultado de uma maior interacção entre a sonda e um dos constituintes da mistura. Sendo sensíveis à composição da esfera de solvatação, as sondas solvatocrómicas constituem por isso, um bom meio de medição da extensão de solvatação preferencial<sup>43,45</sup>.

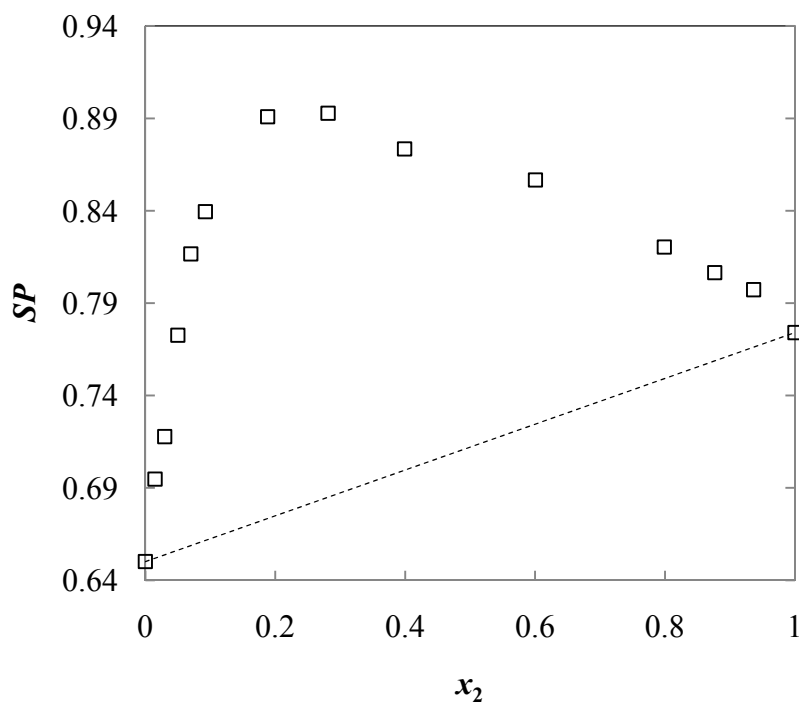
Na figura 8, encontra-se esquematizado o processo de solvatação preferencial de uma sonda solvatocrómica por parte dos componentes de uma mistura binária, LI + solvente molecular<sup>46</sup>.



**Fig. 8 - Esquema representativo da solvatação preferencial de uma sonda solvatocrómica (●) por parte de um LI (●) face a um solvente molecular, SM (●), numa mistura LI + solvente molecular.**

A partir da análise dos gráficos dos parâmetros solvatocrómicos em função da fracção molar de líquido iónico, podemos determinar se a sonda solvatocrómica utilizada é preferencialmente solvatada pelo etanol ou pelo líquido iónico em solução. As representações das propriedades solvatocrómicas de mistura em função da composição permitem, por sua vez, uma melhor visualização do fenómeno. Para além disso, podemos igualmente observar qual o impacto que o aumento da concentração em líquido iónico provoca na polarizabilidade, dipolaridade, acidez e basicidade da mistura.

O comportamento ideal é verificado se não existir solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura em particular. Como tal, o comportamento ideal é ilustrado por uma relação linear do parâmetro solvatocrómico em função da fracção molar de líquido iónico, como esquematizado na figura 9.



**Fig. 9 - Exemplo de uma representação gráfica de um parâmetro solvatocrómico,  $SP$ , de misturas LI+etanol em função da fracção molar de líquido iónico, onde estão representadas a linha de idealidade (---) e a linha a partir da qual se pode observar efeito sinérgico (—) do sistema.**

A linha tracejada, esquematizada no gráfico da figura 9, representa a idealidade do sistema no que diz respeito à solvatação da sonda solvatocrómica utilizada. Se os valores de  $SP$  vs  $x_2$  estiverem sobre esta linha, então não ocorre solvatação preferencial. No entanto, se os valores se situarem acima desta linha, a sonda será preferencialmente solvatada pelo solvente mais polar, neste caso o LI ou por outra entidade formada de maior polaridade. Por outro lado, se os valores estiverem abaixo da linha de idealidade, então a sonda poderá ser preferencialmente solvatada pelo solvente menos polar<sup>34</sup>. A recta, paralela ao eixo de  $x$ , ilustrada no

gráfico da figura 9, permite aferir se existe sinergismo no sistema em estudo. No caso de existirem valores acima desta linha, o sistema exibe um comportamento sinérgico causado pela eventual formação de complexos moleculares, de maior polaridade que os constituintes da mistura puros, formados por interacção entre o LI e o solvente molecular<sup>33</sup>.

A interpretação dos fenómenos de solvatação preferencial da sonda por um dos solventes numa mistura binária pode também ser feita com base em modelos de solvatação preferencial. Estes modelos fornecem informação estrutural quanto às interacções soluto-solvente permitindo igualmente aferir sobre eventuais interacções solvente-solvente<sup>41</sup>. Nos *Resultados*, serão descritos e aplicados dois modelos de solvatação preferencial de diferente complexidade.

## 2. Procedimento Experimental

No presente trabalho experimental foram determinadas as densidades, velocidades de som e parâmetros solvatocrómicos das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol em toda a gama de composição. Para o sistema  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol, foram determinadas as mesmas propriedades macro e microscópicas que para os restantes LIs em estudo mas numa gama de composição mais restrita compreendida entre  $0 \leq x_2 \leq 0,29$ .

As misturas foram preparadas sob fluxo de árgon em balões volumétricos apropriados (para minimizar perdas por evaporação) e armazenadas num exsiccador de modo a evitar a absorção de humidade. Imediatamente antes das medições as tampas dos balões foram trocadas por tampas perfuradas com um par de agulhas. Embora todas as tampas possuissem O-rings de vedação, todas as junções foram seladas com *parafilm*. Para a injeção das amostras nos equipamentos de medição foram usadas seringas que permitiram a extracção das amostras do interior dos balões sem que estas entrassem em contacto directo com o ar. Ainda para prevenir ao máximo a hidratação das misturas e à semelhança do que foi feito durante a sua preparação, a extracção de amostras dos balões decorreu sempre debaixo de um fluxo de árgon.

A preparação das misturas foi efectuada por pesagem utilizando uma balança analítica digital de 5 dígitos *Mettler Toledo AX205*. Devido à impulsão causada pelo ar e sofrida pelas amostras, todas as massas foram submetidas a correcção ao vácuo. Para isso foi utilizada a seguinte expressão,

$$m = m_{ap} \left[ 1 + \rho_{ar} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_w} \right) \right] \quad (2.1)$$

onde  $m$  é a massa corrigida da amostra,  $m_{\text{ap}}$  é a massa aparente da amostra,  $\rho_{\text{ar}}$  é a densidade do ar,  $\rho$  é a densidade da amostra e  $\rho_w$  é a densidade dos pesos da balança (onde  $8000 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$  é usado como um valor médio razoável)<sup>§</sup>.

A densidade do ar depende da temperatura, humidade e pressão atmosféricas, e foi calculada de acordo com a seguinte expressão,

$$\rho_{\text{ar}} = \left[ \frac{0,348444P - (0,00252T - 0,020582)H}{273,15 + T} \right] \quad (2.2)$$

onde  $\rho_{\text{ar}}$  é a densidade do ar ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $P$  é a pressão (hPa ou mbar),  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $H$  é a humidade (%)<sup>47</sup>.

Imediatamente antes das determinações das densidades e velocidades de som, as misturas foram desgaseificadas por submersão parcial dos balões volumétricos num banho ultrasónico. Uma vez determinadas as propriedades macroscópicas do sistema foram medidos os comprimentos de onda correspondentes aos máximos de absorvância,  $\lambda_{\text{máx}}$ , das bandas de absorção características das sondas solvatocrómicas utilizadas na determinação de cada um dos parâmetros microscópicos em estudo.

Na figura 10 estão esquematizadas as principais etapas do procedimento experimental.

---

<sup>§</sup> De acordo com o manual da balança utilizada (Mettler Toledo AX205).



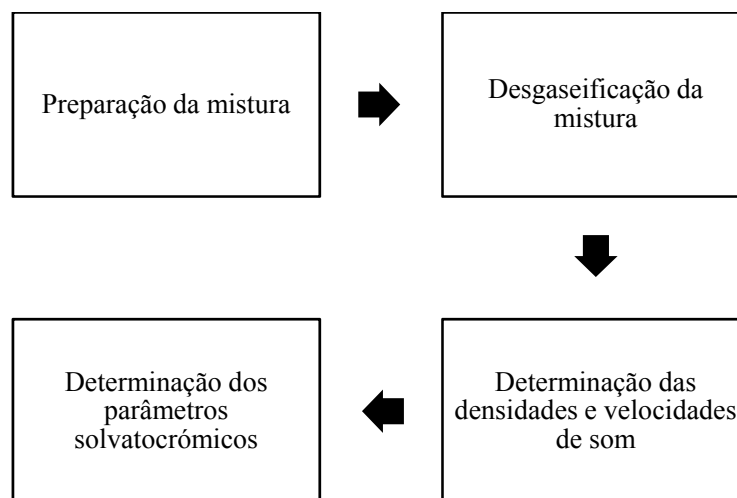


Fig. 10 - Esquema geral ilustrativo das principais fases do trabalho experimental efectuado.

## 2.1. Líquidos Iónicos e Etanol

Os líquidos iónicos utilizados foram adquiridos na *Iolitec, Ionic Liquid Technologies*, todos eles com um grau de pureza de 99% segundo indicação do fabricante. Todos os frascos recebidos foram mantidos selados até ao momento da primeira utilização. Devido ao carácter higroscópico destes compostos todas as aberturas dos frascos foram feitas debaixo de um fluxo de argon 6 da *Praxair* (99,9999% de pureza). A quantidade de água do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  e do  $[N_{4441}][Tf_2N]$  foi determinada pelo método de Karl-Fisher, utilizando um Coulímetro *Metrohm 831 KF*. Na tabela 3 encontram-se as quantidades de água dos LIs em estudo, indicadas pelo fabricante e determinadas por aplicação do método Karl-Fisher. Nesta tabela são igualmente indicadas as quantidades de halogenetos presentes em cada um dos líquidos iónicos utilizados.

**Tabela 3 - Grau de pureza (%), quantidade de água e quantidade de iões halogeneto (ppm) presentes nos três LIs utilizados na altura da primeira abertura dos frascos.**

| Líquido Iónico                          | Pureza <sup>†</sup> (%) | Halogenetos <sup>†</sup><br>(ppm) | Água <sup>†</sup><br>(ppm) | Água <sup>‡</sup><br>(ppm) |
|---|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| [Colina][Tf <sub>2</sub> N]             | 99                      | < 100                             | < 100                      | -                          |
| [N <sub>4111</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] | 99                      | < 100                             | < 100                      | 184                        |
| [N <sub>4441</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] | 99                      | < 100                             | < 100                      | 45                         |

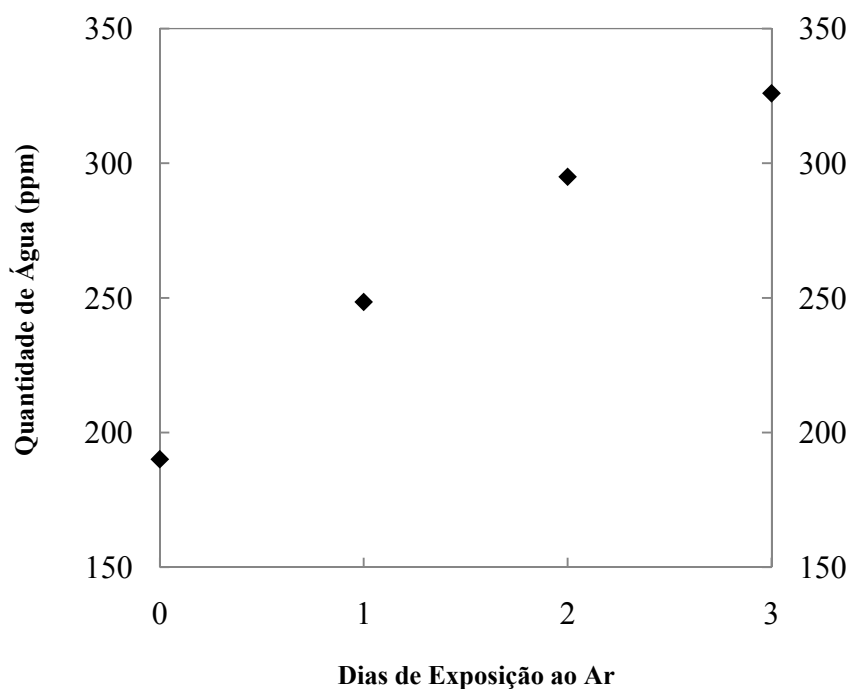
<sup>†</sup> Informação recolhida da folha de especificação fornecida pelo fabricante

<sup>‡</sup> Valores determinados por aplicação do método Karl-Fisher

Para saber se o manuseamento dos LIs estava a ser feito com os devidos cuidados, de modo a evitar a absorção de humidade, foi feita uma monitorização do teor em água ao longo do tempo. A extensão da hidratação sofrida pelos LIs ao longo do tempo foi avaliada por comparação da quantidade de água absorvida pelos compostos quando continuamente expostos ao ar e quando armazenados no exsiccador e manuseados sob fluxo de argon.

A escolha do composto a monitorizar recaíu no [N<sub>4111</sub>][Tf<sub>2</sub>N] que por parecer ser mais higroscópico do que o [N<sub>4441</sub>][Tf<sub>2</sub>N] permitiu saber qual o ganho máximo de água que se terá verificado. Na altura da primeira abertura do frasco de [N<sub>4111</sub>][Tf<sub>2</sub>N] foi determinada pelo método Karl-Fisher uma quantidade de 184 ppm de água no composto. O líquido iónico foi então utilizado na preparação das misturas. Durante este período e enquanto estava a ser utilizado, o frasco era aberto sob fluxo de argon. Quando não estava a ser utilizado, o frasco era selado com *parafilm* e armazenado no exsiccador. Assim que o frasco estava prestes a chegar ao fim, uma pequena quantidade de LI restante foi submetida a nova análise através do método Karl-Fisher. A análise indicou que o [N<sub>4111</sub>][Tf<sub>2</sub>N] tinha então 190 ppm de água, o que significa que durante todo o processo de preparação das misturas e conservação do LI no exsiccador houve um ganho de água do mesmo de apenas 6 ppm. Face a estes resultados podemos dizer que o método utilizado para armazenamento e manuseamento do líquido iónico é adequado.

Para melhor compreender as consequências da completa exposição do LI ao ar foi então deixada uma amostra completamente exposta durante três dias. Em cada um desses dias foi feito novo ensaio Karl-Fisher para avaliar que quantidade de água era ganha pelo composto. No gráfico seguinte estão representadas as quantidades de água da amostra de  $[N_{4111}][Tf_2N]$  quando exposta ao ar durante 3 dias.



**Fig. 11 - Representação gráfica da quantidade de água ganha pelo  $[N_{4111}][Tf_2N]$ , quando exposto ao ar, ao longo do tempo.**

O etanol utilizado na preparação das misturas foi fornecido pela *Panreac* (99,9% de pureza) e guardado num frasco de calibrante (frasco preparado especialmente para o efeito) juntamente com *molecular sieves* da *Aldrich*, com poros de 3 Å de diâmetro.

## 2.2. Calibrantes

Como calibrantes do densímetro e do densímetro/velocímetro foram utilizados diversos compostos de elevada pureza e cujas densidades a diferentes temperaturas estão bem documentadas na literatura.

Foi utilizada água ultrapura proveniente de um sistema de purificação *Millipore* ( $18,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), tolueno da *Riedel-de-Haën* (99,8% de pureza), ciclohexano da *Riedel-de-Haën* (99,8% de pureza) e tetracloreto de Carbono da *Riedel-de-Haën* (99,8% de pureza). Tanto o tolueno como o ciclohexano foram purificados por destilação na presença de  $\text{CaH}_2$  e sob fluxo de azoto. A pureza do tolueno e do ciclohexano após purificação, 100% e 99,8% respectivamente, foi apurada via análise GC-MS.

Para a determinação da densidade do  $\text{CCl}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  foi usado o método do picnómetro ( $1,58438 \pm 3 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Para a determinação da densidade do  $\text{CCl}_4$  às restantes temperaturas (20, 30 e  $35^\circ\text{C}$ ), foi utilizado um material de referência de densidade certificada, juntamente com a água e o tolueno. O material de referência utilizado foi o tetracloroetileno de pureza  $\geq 99\%$  fornecido pela *H&D Fitzgerald*. De acordo com o fabricante, este material foi submetido a 24 medições de densidade por pesagem hidrostática, utilizando instrumentos e pesos calibrados com padrões nacionais. A partir destas medições foi obtida a seguinte equação de trabalho que permite determinar a densidade do tetracloroetileno numa gama de temperaturas compreendida entre os  $10^\circ\text{C}$  e os  $50^\circ\text{C}$ , com uma incerteza associada de  $0,015 \text{ kg/m}^3$ ,

$$\rho = \delta T^3 + \gamma T^2 + \beta T + \alpha \quad (2.3)$$

onde  $\alpha = 1655,6718$ ,  $\beta = -1,649407$ ,  $\gamma = -0,00000347$ ,  $\delta = -0,00000347$  e  $T (^\circ\text{C})$  é a temperatura na escala ITS-90.

À excepção da água que foi obtida de um sistema *Millipore* e do tetracloroetileno que foi fornecido em ampolas de 10 ml, todos os calibrantes utilizados foram guardados em frascos de calibrante devidamente selados.

### 2.3. Sondas Solvatocrómicas

As sondas moleculares utilizadas na determinação dos parâmetros solvatocrómicos foram, a betaína de Reichardt nº 30 fornecida pela *Sigma-Aldrich*, o 4-nitroanísolo fornecido pela *TCI*, o 4-nitrofenol fornecido pela *Merck*, a N,N-dimetil-4-nitroanilina fornecida pela *TCI* e a 4-nitroanilina (de pureza > 99%) fornecida pela *Aldrich*. Por reagirem à radiação luminosa, todas as sondas foram armazenadas ao abrigo da luz.

### 2.4. Procedimento Experimental

#### 2.4.1. Densidade e Velocidade de Som

O trabalho foi iniciado recorrendo à utilização do densímetro de tubo vibrante *Anton Paar DMA 60/602*. Pouco tempo depois, a aquisição do densímetro/velocímetro de tubo vibrante *Anton Paar DSA 5000 M* permitiu a vantajosa situação de determinação simultânea de densidades e velocidades de som com uma reduzida quantidade de amostra (na ordem dos 2 ml).



**Fig. 12 - Fotografias do densímetro *Anton Paar DMA 60/602* (à esquerda) e do densímetro/velocímetro *Anton Paar DSA 5000 M* (à direita) utilizados.**

Ambos os equipamentos permitem a determinação da densidade das amostras por medição do seu período de oscilação quando sujeitas a uma excitação electrónica específica. Para isso, as amostras são introduzidas numa célula de vidro em

borosilicato e em forma de U que é excitada electronicamente para vibrar a uma determinada frequência característica. Esta frequência varia de acordo com a densidade da amostra, podendo então ser calculada por conversão matemática.

Os resultados de densidade obtidos por ambos os aparelhos evidenciaram uma excelente concordância, tendo-se verificado para todos os valores comparados diferenças invariavelmente inferiores à reprodutibilidade das medições. A reprodutibilidade e exactidão das medições de densidade foram respectivamente,  $\leq 2,4 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  e  $\leq 8 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . A exactidão foi avaliada por comparação dos valores experimentais de densidade do etanol com valores da literatura<sup>48</sup>, a 20, 25, 30 e 35 °C.

Os processos de calibração e operação dos densímetros foram distintos e adaptados às características específicas de cada um dos aparelhos utilizados.

#### *Anton Paar DMA 60/602*

Como calibrantes utilizaram-se a água ultrapura, ciclohexano e tetracloreto de carbono em toda a gama de temperaturas cobertas experimentalmente (20 °C, 25 °C, 30 °C e 35 °C). O densímetro foi termostatizado por circulação de água proveniente de um banho *Haake C25*, e a temperatura foi medida à entrada da célula com uma sonda de resistência de platina (*Pt-100*) ligada a um multímetro *Kethley Integra Series 2700*. O conjunto sonda + multímetro foi calibrado de tal modo que a incerteza na leitura da temperatura é de  $\pm 0,01$  °C. O processo de calibração deste densímetro incluiu a medição das frequências de oscilação do tubo vibrante para os três calibrantes, a cada uma das temperaturas experimentais.

#### *Anton Paar DSA 5000 M*

Este equipamento permite a determinação simultânea da densidade e velocidade de som. O controlo de temperatura é feito internamente por uma unidade *Peltier* sendo a medição de temperatura efectuada por duas sondas de platina *Pt-100*.

Este sistema de termostatização permite medições de temperatura da amostra com uma incerteza padrão inferior a 0,01 °C<sup>49</sup>.

A conversão dos períodos de vibração medidos neste equipamento foi feita de acordo com um novo método rigoroso e expedito desenvolvido no nosso laboratório<sup>50</sup>. Este método permitiu que o equipamento fosse calibrado uma única vez a cada temperatura com água ultrapura e um líquido calibrante com valores de densidade certificados à pressão atmosférica e às temperaturas de interesse. De acordo com este método, após uma calibração inicial, os valores de densidade da amostra são determinados apenas a partir dos períodos de vibração obtidos para a água. A calibração inicial poderá ser repetida sempre que a incerteza no valor da densidade da água for superior aos requisitos estabelecidos para o objectivo em vista.

A base do método assenta na seguinte equação de trabalho,

$$\rho = B \left( \frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (2.4)$$

onde  $\rho$  é a densidade da amostra,  $\tau$  é o período de vibração do tubo cheio com a amostra e  $\tau_0$  e  $B$  são parâmetros característicos do equipamento, ambos dependentes da temperatura.  $\tau_0$  corresponde ao período de vibração da célula em vácuo, e é determinado por um processo analítico com base nesta equação e usando os dois calibrantes acima referidos (no nosso caso água ultrapura e tetracloroetileno com valores de densidade certificados às temperaturas de interesse). Uma vez determinado  $\tau_0$  o valor de  $B$  é facilmente obtido a partir dos valores de densidade da água e do período de vibração do tubo quando com ela preenchido. A escolha do tetracloroetileno como calibrante residuiu no facto de a sua densidade, juntamente com a da água, envolver os valores de densidade das amostras a determinar.

Na tabela 4 encontram-se os valores de  $\tau_0$  e  $B$  utilizados para cada uma das temperaturas de trabalho.

**Tabela 4 - Período de vibração da célula sob vácuo,  $\tau_0$  e parâmetro  $B$  a diferentes temperaturas.**

| $T$ (°C) | $\tau_0$ (s <sup>-1</sup> ) | $B$ (kg·m <sup>-3</sup> ) |
|----------|-----------------------------|---------------------------|
| 20       | 2614,590                    | 1036,560                  |
| 25       | 2613,739                    | 1036,515                  |
| 30       | 2612,890                    | 1036,446                  |
| 35       | 2612,032                    | 1036,394                  |

Como referido anteriormente, o *DSA 5000 M* permite determinar em simultâneo a densidade e velocidade de som de uma amostra. Como tal, não foi necessário qualquer procedimento experimental adicional no sentido de determinar as velocidades do som dos sistemas em estudo. Neste aparelho, ao ser injectada, a amostra enche a célula de densidade e a célula de velocidade do som, que se encontram adjacentes uma à outra.

O equipamento possui um emissor ultrasónico numa extremidade da célula de medição da velocidade de som que emite ondas com um determinado período. As ondas ultrasónicas atravessam então a amostra, sendo detectadas por um receptor localizado na extremidade oposta da célula. A velocidade de som pode então ser calculada a partir do período das ondas sonoras que atravessam a amostra e a distância entre o emissor e o receptor. A reprodutibilidade e exactidão das medições de velocidade de som efectuadas foram  $< 0,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} < 0,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivamente. A exactidão foi avaliada por comparação dos valores experimentais de densidade do etanol com valores da literatura<sup>51</sup>, a 25 e 35 °C.

#### **2.4.2. Parâmetros Solvatocrómicos**

A determinação dos parâmetros solvatocrómicos foi feita por medição dos  $\lambda_{\text{máx}}$  das bandas de absorção características das sondas moleculares utilizadas nos solventes estudados e suas misturas. Para isso, foi usado um espectrómetro UV-Vis *Thermo Electron Corporation Evolution 300*, que permite medições de  $\lambda$  com uma incerteza associada de 0,5 nm.



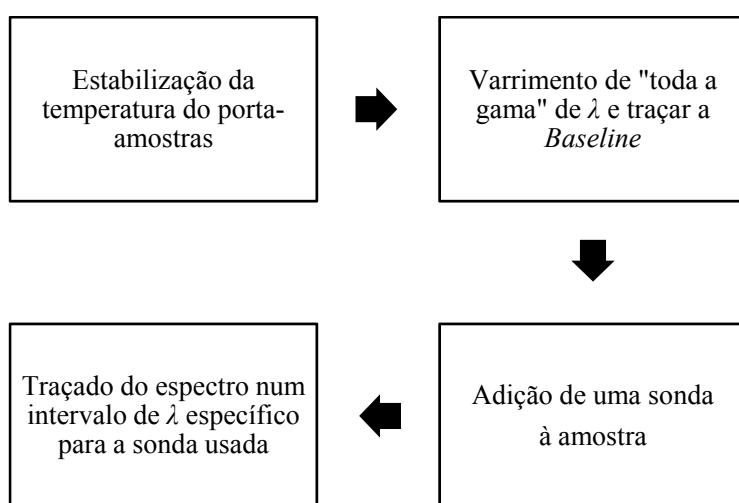


**Fig. 13 - Fotografia do espectrómetro UV-Vis *Thermo Electron Corporation Evolution 300* utilizado.**

A influência que a temperatura tem sobre os fenómenos solvatocrómicos é algo ainda pouco estudado, especialmente quando considerando a imensa investigação feita sobre a matéria<sup>52</sup>. Ainda que pouco descrita na literatura, existe de facto uma dependência térmica por parte dos fenómenos de solvatação<sup>53</sup>, pelo que se recorreu à utilização de um banho termostático que permitisse manter a temperatura do compartimento para amostras do espectrómetro constante. Para o efeito, foi usado um banho *B. Braun Thermomix S* ligado a uma fonte fria *B. Braun Frigomix R*, que estabeleceu a circulação de água a 25 °C. Para medir a temperatura da célula foi usado um termistor ligado a um multímetro *Tektronix DMM 4020*. O conjunto termistor + multímetro foi calibrado de modo a possibilitar medições de temperatura com uma incerteza padrão de 0,5 °C.

O processo consistiu em injectar a amostra, sob atmosfera controlada, num par de células de quartzo que depois de tapadas com tampas apropriadas eram introduzidas em dois porta-amostras (um onde viriam a ser colocadas as amostras com as sondas e o outro de referência). Uma vez traçada a *Baseline*, era adicionada à célula de “trabalho” uma pequena quantidade de sonda. A célula era então tapada e agitada até se verificar a total dissolução da sonda na amostra. Uma vez colocada a célula no espectrómetro era seleccionada a gama de comprimento de onda adequada à sonda utilizada e traçado o espectro. De seguida, era registado o valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ , ou seja, o valor de  $\lambda$  correspondente ao valor máximo de absorvância observado no intervalo de comprimento de onda estabelecido. De modo a prevenir interações do tipo sonda-sonda (formação de dímeros e trímeros) passíveis de deslocar e distorcer

as bandas, foram apenas considerados picos cuja absorvância fosse superior a 0,5 e inferior a 1,5. Sem retirar a amostra do aparelho eram então traçados novos espectros até que fossem verificados pelo menos três resultados concordantes entre si ( $\pm 0,5$  nm). Uma vez obtido o valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ , o conteúdo das células era eliminado, sendo as mesmas lavadas com etanol e acetona e secas sob fluxo de azoto. O processo era então repetido com uma sonda diferente. Na figura 14 encontra-se um esquema geral ilustrativo do procedimento descrito.



**Fig. 14 - Esquema geral ilustrativo das principais fases da determinação dos  $\lambda_{\text{máx}}$  das amostras na presença de sondas moleculares.**

Convertendo os  $\lambda_{\text{máx}}$  em  $\nu_{\text{máx}}$  e por aplicação das expressões descritas na tabela 2 da *Introdução*, foram obtidos os valores dos parâmetros solvatocrômicos para cada uma das amostras.

### 3. Resultados

#### 3.1. Propriedades Macroscópicas

A qualidade dos valores de densidade obtidos com os dois densímetros usados no presente trabalho foi aferida mediante a comparação dos valores de densidade do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  experimentais e os valores da literatura.

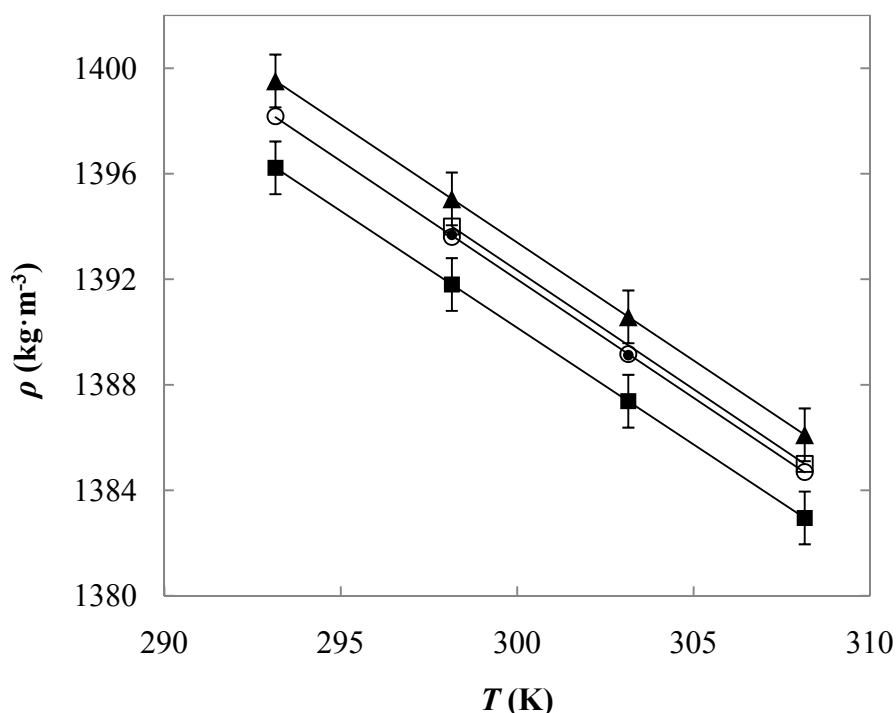


Fig. 15 - Valores de densidade do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  puro em função da temperatura, determinados por utilização do DSA 5000 M (○) e do DMA 60/602 (●), e retirados da literatura: Jacquemin *et al.*<sup>18</sup>, (■); Husson *et al.*<sup>21</sup>, (▲); Heintz *et al.*<sup>22</sup> (□).

Pela análise da figura 15 podemos verificar que os resultados obtidos com os dois aparelhos são concordantes apresentando diferenças inferiores  $8 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , ou seja, inferiores à reprodutibilidade dos equipamentos.

Na comparação dos resultados obtidos com os da literatura observa-se uma maior concordância dos nossos valores com os valores encontrados por Heintz *et al.* (incerteza  $< 1 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) do que com os valores encontrados por Jacquemin *et al.* e

Husson *et al.* (ambos com incertezas associadas  $< 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). É igualmente interessante verificar que as equipas de investigação das quais fazem parte Jacquemin e Husson partilham investigadores e equipamentos e que ainda assim obtiveram uma discrepância de resultados muito superior aos obtidos no presente trabalho experimental. Uma possível explicação para a discrepância observada de resultados poderia estar relacionada com o teor em água das amostras utilizadas. No estudo feito por *Jacquemin et al.* verificou-se que existe uma variação média de 0,62% nos valores das densidades do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  seco e saturado em água (70 e 14300 ppm, respectivamente). Considerando que o teor em água do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  utilizado no presente trabalho era de 190 ppm e que tanto Jacquemin como Husson anunciam, nos respectivos trabalhos, o mesmo teor em água (70 ppm) do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  utilizado, verifica-se que a influência da água não é causa suficiente para a diferença observada entre os valores de densidade encontrados por estes autores.

### 3.1.1. Densidade

Foram preparadas 22 misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol, 15 misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol e 4 misturas  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol. A medição de cada uma das amostras foi feita a 20 °C, 25 °C, 30°C e 35°C e à pressão ambiente.

Na figura 16 está representada a variação da densidade do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  e do  $[N_{4441}][Tf_2N]$  com a temperatura. Na tabela 5 encontram-se os valores dos parâmetros bem como o desvio padrão das regressões lineares (do tipo  $\rho = AT + B$ ) representadas no gráfico da figura 16. Nas figuras 17-19 estão representadas as densidades determinadas experimentalmente em função da fracção molar de LI para cada um dos sistemas em estudo. Os valores experimentais de densidade representados nos gráficos destas figuras encontram-se nas tabelas A 1 – A 12 dos *Anexos*.

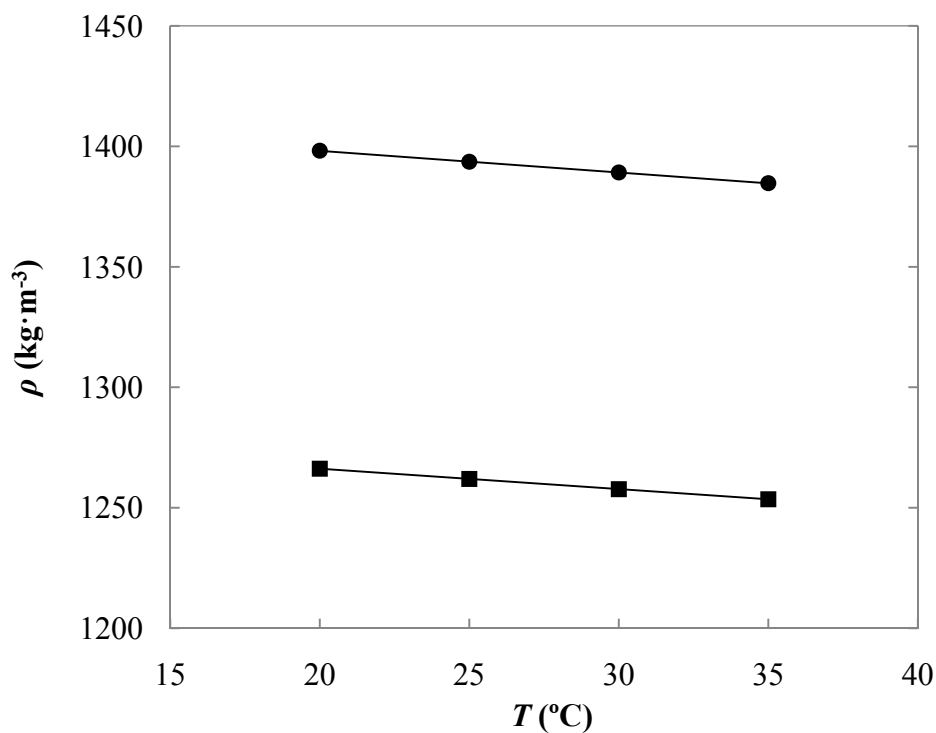


Fig. 16 - Representação gráfica da variação da densidade do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  (●) e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  (■) com a temperatura. Ajustes lineares (—).

Tabela 5 - Valores dos coeficientes de regressão e desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{Ajuste}$ , associados à representação da figura 16.

|                   | $[N_{4111}][Tf_2N]$    | $[N_{4441}][Tf_2N]$    |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| <i>A</i>          | $-8,98 \times 10^{-1}$ | $-8,47 \times 10^{-1}$ |
| <i>B</i>          | $1,416104 \times 10^3$ | $1,283144 \times 10^3$ |
| $\sigma_{Ajuste}$ | 0,04                   | 0,01                   |

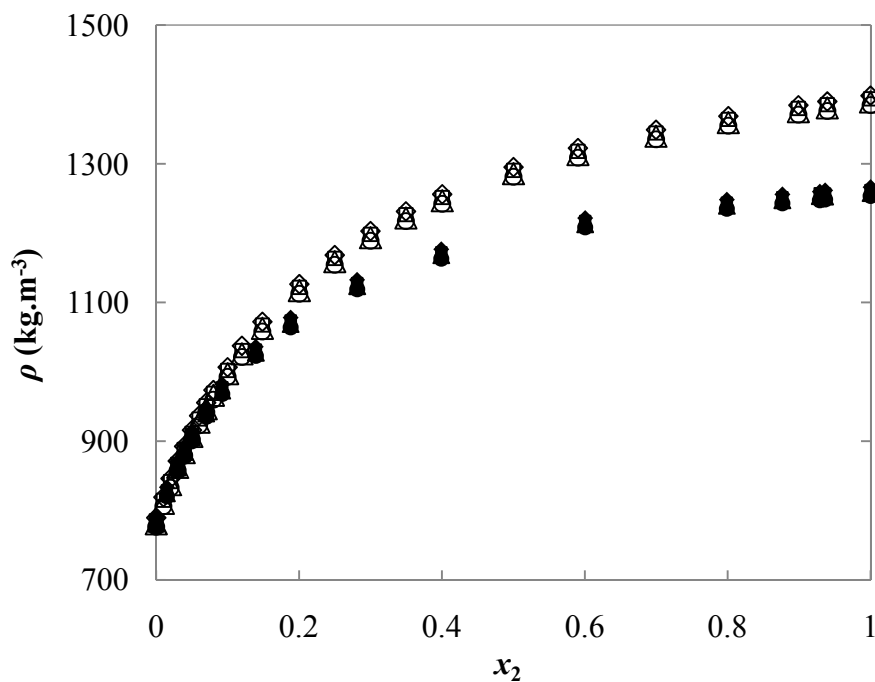


Fig. 17 - Valores de densidade das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○) e das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C (◆), 25 °C (■), 30 °C (▲) e 35 °C (●), em função da fracção molar de líquido iónico.

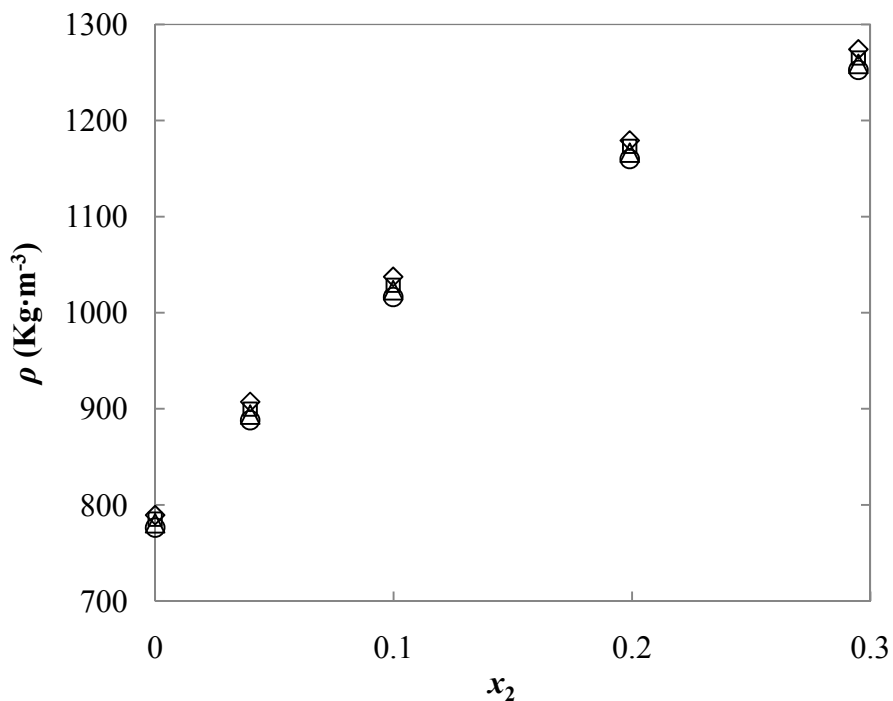
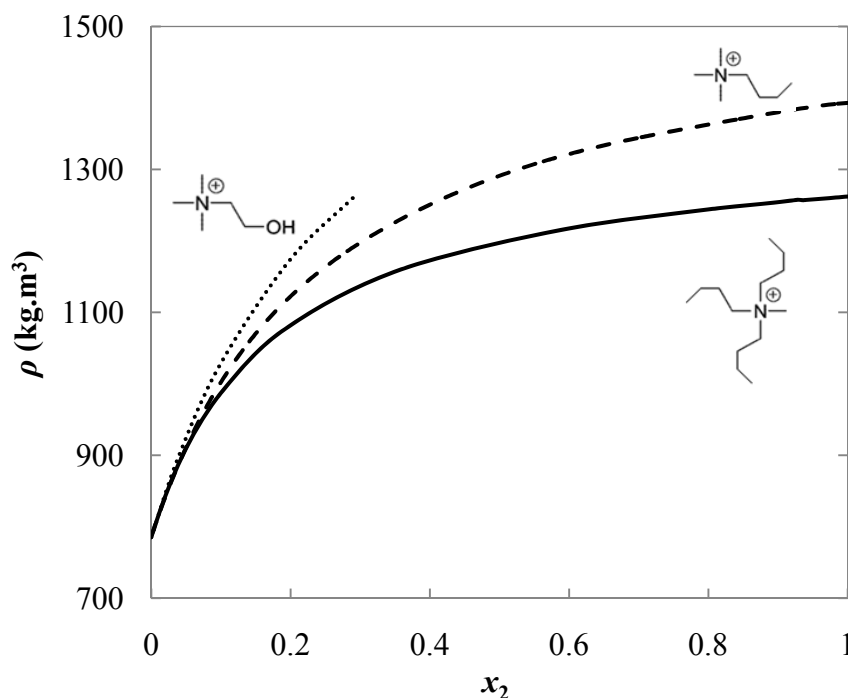


Fig. 18 - Valores de densidade das misturas  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico, a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○).



**Fig. 19 - Comportamento geral da densidade em função da fracção molar das misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol (···), [N<sub>4111</sub>][Tf<sub>2</sub>N] + etanol (---) e [N<sub>4441</sub>][Tf<sub>2</sub>N] + etanol (—) a 25 °C.**

Uma vez que todos os LIs em estudo possuem o mesmo anião, na figura 19 podemos observar a influência que o catião tem na densidade das misturas. Como se pode verificar, para a mesma concentração em LI, é o sistema [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol que exibe maiores valores de densidade, seguindo-se o sistema [N<sub>4111</sub>][Tf<sub>2</sub>N] + etanol e finalmente o sistema [N<sub>4441</sub>][Tf<sub>2</sub>N] + etanol. Este comportamento está directamente relacionado com a estrutura dos catiões dos diferentes líquidos iónicos. Por um lado, quanto menores as dimensões do catião maior a facilidade de orientação espacial e consecutivo empacotamento estrutural, o que resulta no aumento da densidade<sup>2</sup>. Um factor igualmente importante na densidade de um líquido iónico consiste na sua capacidade de formar ligações de hidrogénio. Este é o caso da [Colina][Tf<sub>2</sub>N] que, por possuir na estrutura catiónica um grupo hidroxilo, tem maior capacidade de formar pontes de hidrogénio, que sendo interacções mais fortes que as forças de London e Debye deverão promover o empacotamento e consequentemente o aumento da densidade do sistema. Nas misturas LI + etanol deverão ocorrer interacções específicas que se estabelecem por interacção entre os

electrões desemparelhados dos átomos de oxigénio do etanol e o azoto central do catião do LI. Comparando o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  com o  $[N_{4441}][Tf_2N]$ , verificamos que, devido ao maior impedimento estereoquímico, a acessibilidade que os electrões dos átomos de oxigénio do etanol têm ao azoto central do catião deverá ser mais difícil no  $[N_{4441}]^+$  do que no  $[N_{4111}]^+$ . Este factor deverá ser determinante na maior densidade exibida pelo sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol relativamente ao sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol.

### 3.1.2. Velocidade do Som

A medição da velocidade de som tem sido usada como fonte de informação das propriedades termofísicas de substâncias químicas e suas misturas<sup>54</sup>. Nas figuras 20-22 estão representados os valores da velocidade de som,  $u$ , em função da composição das misturas de cada um dos sistemas em estudo a diferentes temperaturas. Os valores experimentais da velocidade de som representados nestas figuras encontram-se nas tabelas A 1 – A 12 dos *Anexos*.

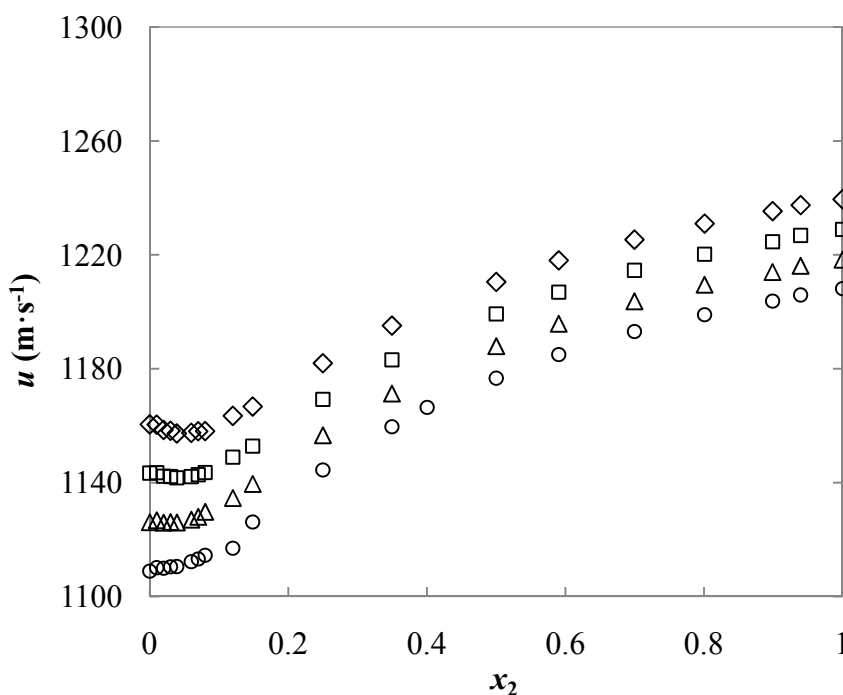


Fig. 20 - Representação gráfica da velocidade de som em função da fracção molar de líquido iónico do sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○).



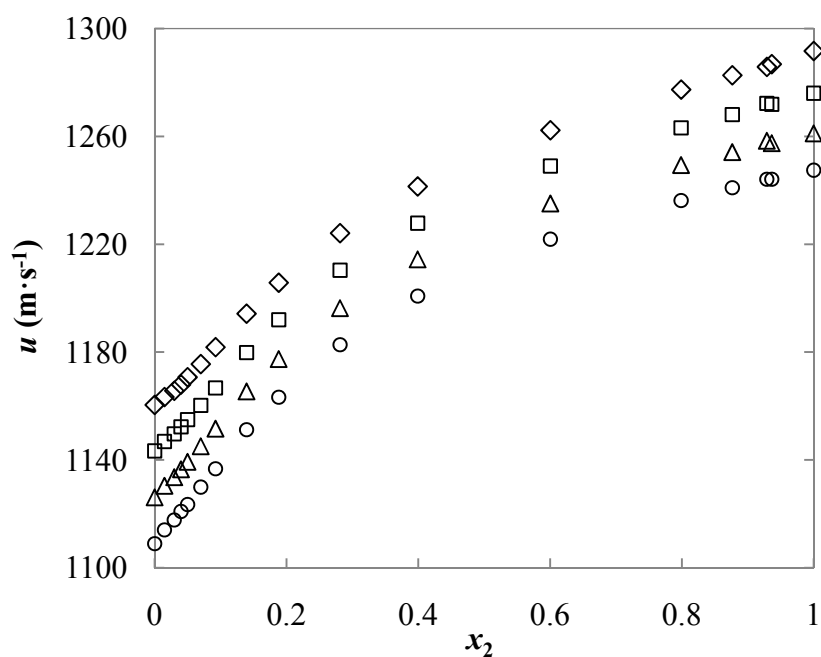


Fig. 21 - Representação gráfica da velocidade de som em função da fracção molar de líquido iónico do sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ).

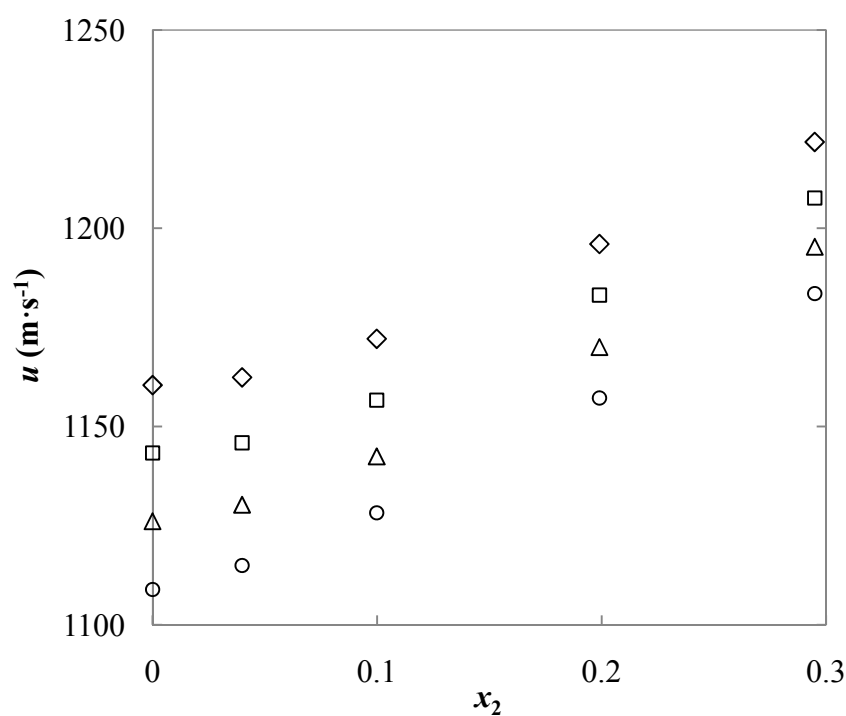


Fig. 22 - Representação gráfica da velocidade de som em função da fracção molar de líquido iónico do sistema  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ).

A velocidade de som é uma propriedade que reflecte a proximidade e interacções entre as moléculas constituintes de um sistema. Um comportamento não monótono da função  $u$  vs  $x_2$ , nomeadamente um mínimo (como o observado no sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol), é indicativo de ocorrência de alterações estruturais no seio da mistura.

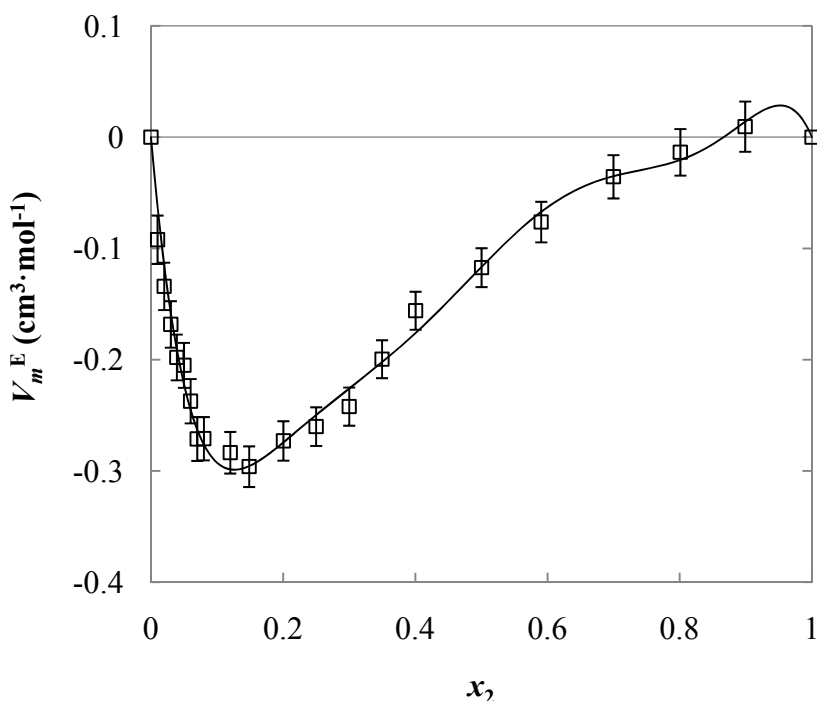
### 3.2. Propriedades Macroscópicas Derivadas

O  $[Colina][Tf_2N]$  é um LI difícil de trabalhar. O reduzido número de pontos obtidos, juntamente com o facto de não ser possível medir a densidade do líquido iónico puro a temperaturas abaixo de 30 °C (ponto de fusão a  $T \approx 30$  °C)<sup>55</sup> com os equipamentos utilizados no presente trabalho experimental, fazem com que grande parte das propriedades derivadas aqui calculadas para as misturas preparadas com  $[N_{4111}][Tf_2N]$  e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  não possam ser determinadas para este sistema. Por essa razão, daqui em diante, os resultados obtidos em termos de propriedades macroscópicas derivadas de sistemas LI-etanol serão apresentados apenas para o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  e para o  $[N_{4441}][Tf_2N]$ .

#### 3.2.1. Volumes Molares

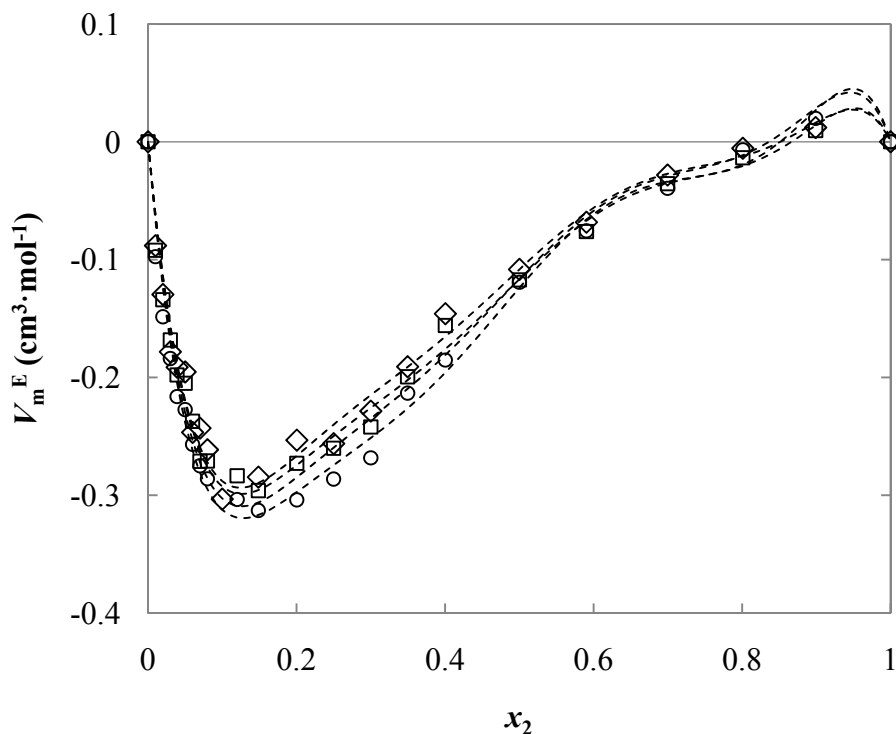
Com base nos valores experimentais de densidade e utilizando a equação 1.4, calcularam-se os valores do volume molar de excesso a diferentes composições e temperatura para os sistemas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol.

Na figura 23 estão representados os volumes molares de excesso e respectivas barras de erro (calculadas pelo método de propagação de erros) das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de LI a 25 °C. Aos valores de  $V_m^E$  calculados foi aplicado o ajuste Redlich-Kister que melhor descreve o comportamento das misturas.



**Fig. 23 - Volumes molares de excesso e barras de erro a eles associadas das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 25 °C e respectivo ajuste R-K.**

A selecção dos ajustes Redlich-Kister aplicados aos valores experimentais de  $V_m^E$  foi feita mediante análise estatística e por aplicação da equação 1.5. O número de parâmetros  $A_k$  utilizados em cada ajuste foi otimizado usando o teste F, desvio padrão do ajuste e incerteza padrão associada a cada parâmetro. Na figura 24 são representados os volumes molares de excesso das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de LI a diferentes temperaturas juntamente com os respectivos ajustes R-K.



**Fig. 24 - Volumes molares de excesso das misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). Ajustes Redlich-Kister (---).**

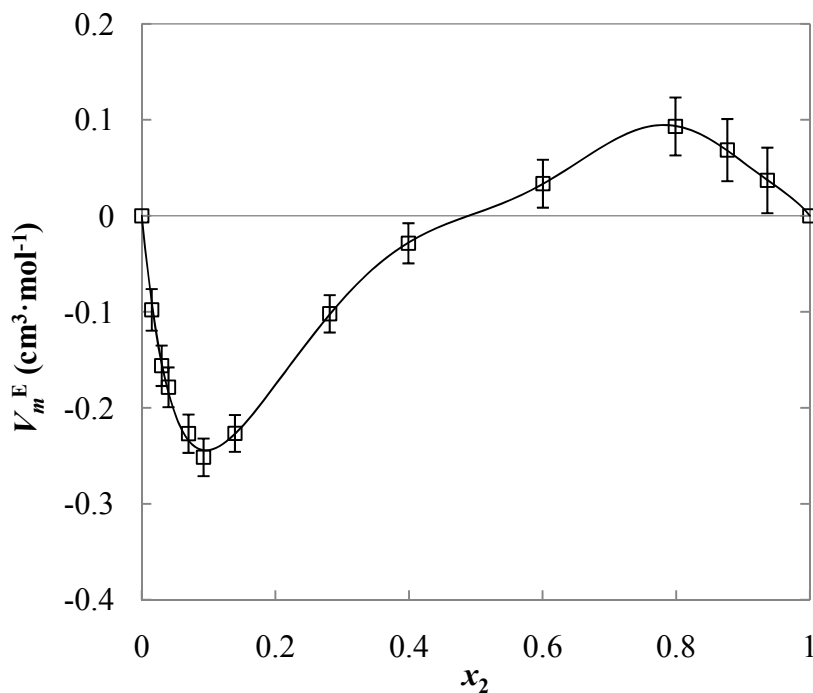
Na tabela 6 encontram-se os valores dos parâmetros utilizados, incertezas padrão a eles associadas e desvio padrão dos ajustes multiparamétricos calculados com base na expressão 1.5 e representados na figura 24.

**Tabela 6 - Valores dos parâmetros  $A_k$  da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 24, incertezas padrão a eles associadas (indicadas entre parênteses) e desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{Ajuste}$**

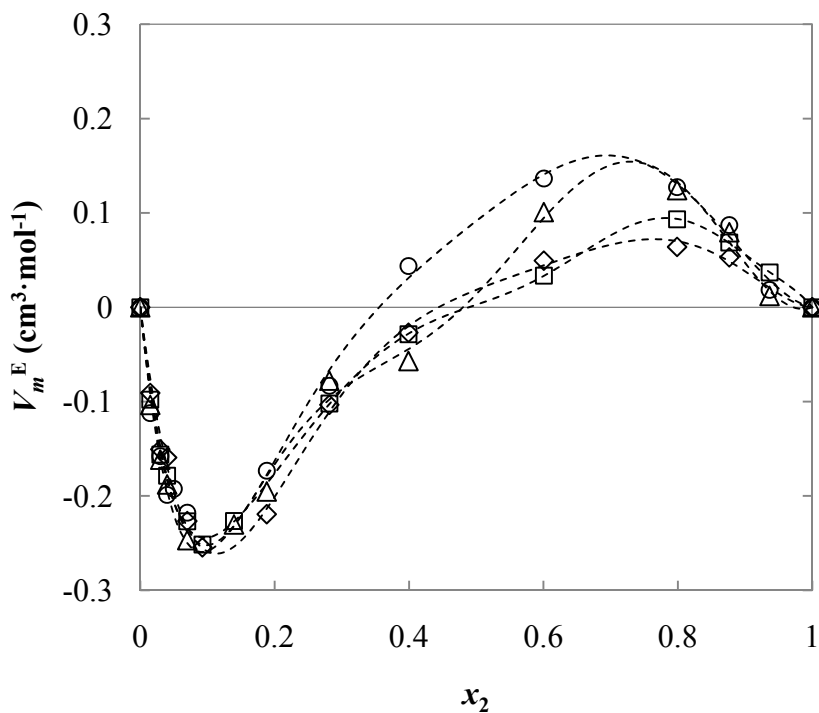
| Parâmetro         | 293,15 K          | 298,15 K          | 303,15 K          | 308,15 K          |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $A_0$             | -0,434<br>(0,040) | -0,467<br>(0,036) | -0,465<br>(0,038) | -0,496<br>(0,038) |
| $A_1$             | -1,17<br>(0,18)   | -1,22<br>(0,16)   | -1,32<br>(0,17)   | -1,47<br>(0,17)   |
| $A_2$             | -0,63<br>(0,41)   | -0,73<br>(0,36)   | -0,81<br>(0,39)   | -0,96<br>(0,39)   |
| $A_3$             | 0,9<br>(1,0)      | 1,18<br>(0,89)    | 1,33<br>(0,95)    | 1,94<br>(0,96)    |
| $A_4$             | -1,64<br>(0,69)   | -1,50<br>(0,61)   | -1,32<br>(0,65)   | -1,16<br>(0,66)   |
| $A_5$             | -3,8<br>(1,3)     | -4,1<br>(1,1)     | -4,5<br>(1,2)     | -5,2<br>(1,2)     |
| $\sigma_{Ajuste}$ | 0,02              | 0,01              | 0,02              | 0,02              |

Na figura 25 encontra-se a representação gráfica dos volumes molares de excesso das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de LI e respectivas incertezas associadas a 25 °C. O melhor ajuste R-K encontrado está igualmente representado.

Na figura 26 é feita a representação gráfica dos volumes molares de excesso em função da composição a diferentes temperaturas e respectivos ajustes R-K determinados.



**Fig. 25 - Volumes molares de excesso e barras de erro a eles associadas das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 25 °C e respectivo ajuste.**



**Fig. 26 - Volumes molares de excesso das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\Delta$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). Ajustes Redlich-Kister (---).**

**Tabela 7 - Valores dos parâmetros  $A_k$  da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 26, incertezas padrão a eles associadas (indicadas entre parênteses) e desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{Ajuste}$ .**

| Parâmetro         | 293,15 K         | 298,15 K         | 303,15 K         | 308,15 K         |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $A_0$             | 0,074<br>(0,036) | 0,011<br>(0,031) | 0,056<br>(0,045) | 0,366<br>(0,065) |
| $A_1$             | -0,57<br>(0,12)  | -0,49<br>(0,12)  | -1,46<br>(0,19)  | -1,11<br>(0,28)  |
| $A_2$             | -0,46<br>(0,35)  | 0,09<br>(0,58)   | 1,44<br>(0,39)   | -0,05<br>(0,56)  |
| $A_3$             | -2,33<br>(0,28)  | -3,7<br>(1,2)    | 0,74<br>(0,89)   | -0,6<br>(1,4)    |
| $A_4$             | -2,46<br>(0,56)  | -1,8<br>(2,0)    | -5,25<br>(0,58)  | -3,48<br>(0,82)  |
| $A_5$             | -<br>-           | 4,9<br>(3,4)     | -2,77<br>(1,00)  | -1,6<br>(1,5)    |
| $A_6$             | -<br>-           | -1,4<br>(1,7)    | -<br>-           | -<br>-           |
| $A_7$             | -<br>-           | -4,7<br>(2,7)    | -<br>-           | -<br>-           |
| $\sigma_{Ajuste}$ | 0,01             | 0,006            | 0,01             | 0,02             |

As figuras 24 e 26 possuem valores positivos e negativos de  $V_m^E$  que lhes conferem uma forma em S característica. O comportamento em S observado sugere a existência de diferentes regimes estruturais ao longo de toda a gama de concentração. Este comportamento é visivelmente mais acentuado em misturas  $[N_{4441}][Tf_2N] +$  etanol do que em misturas  $[N_{4111}][Tf_2N] +$  etanol, tendo sido já observado anteriormente noutros sistemas LI + álcool<sup>22,56</sup>.

Como se pode verificar, tanto o gráfico da figura 24 como o da figura 26 possuem valores negativos de  $V_m^E$ , que atingem mínimos a concentrações semelhantes. Valores negativos de  $V_m^E$  são indicativos da existência de um maior

empacotamento e/ou interacção atractiva presentes nas misturas LI + etanol do que em qualquer um dos componentes puros<sup>23,57,58,59,60</sup>. Mínimos acentuados em representações de  $V_m^E$  em função da composição são geralmente atribuídos à diferença de tamanho existente entre os constituintes da mistura, sendo tanto mais negativos quanto maior for a diferença dimensional entre componentes<sup>20,56,61</sup>. Este factor não justifica, no entanto, o facto do mínimo de  $V_m^E$  do sistema  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol ser mais acentuado do que o mínimo do sistema  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol. Em sistemas LI + solvente molecular (neste caso etanol) quanto mais fortes forem as interacções específicas que se formam entre as moléculas de álcool e os iões do LI maior o empacotamento das espécies em solução<sup>58,61</sup>. Deste modo, o mínimo mais acentuado do sistema  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol poderá ser explicado por interacções (tipo doador-aceitador de electões) mais fortes existentes entre os electrões desemparelhados do átomo de oxigénio do grupo OH do etanol e o  $\text{N}_{4111}^+$  relativamente às que se estabelecem com o  $\text{N}_{4441}^+$ . Este aspecto estará certamente relacionado com a maior acessibilidade do grupo hidroxilo ao azoto central da estrutura catiónica do LI no primeiro caso, onde o impedimento estereoquímico é menor<sup>62</sup>.

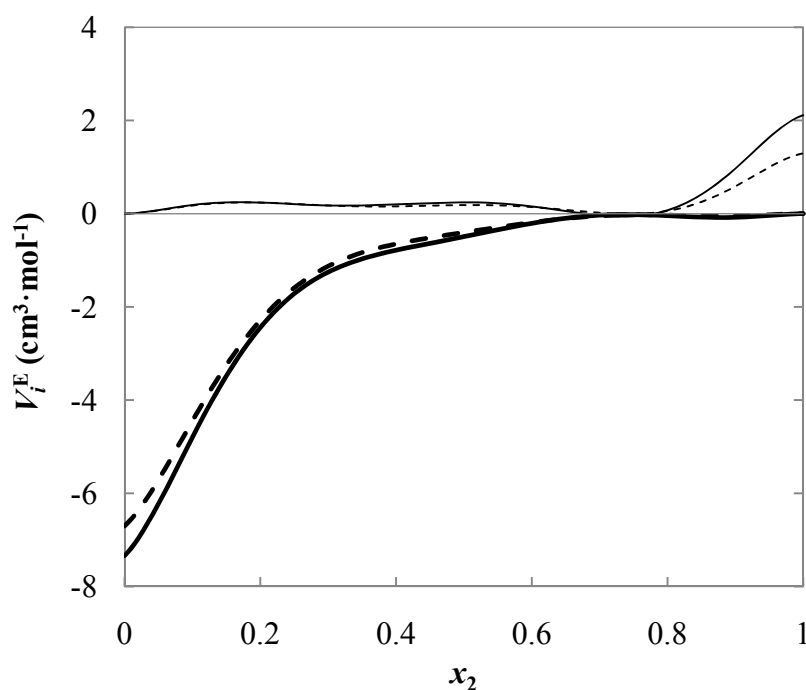
Em ambos os gráficos são igualmente visíveis valores positivos de  $V_m^E$  de onde resultam máximos em gamas de concentração ricas em LI. Os máximos observados nos gráficos das figuras 24 e 26 poderão resultar da dissociação dos pares de iões dos LIs e consequentemente na ruptura da sua malha iónica<sup>21,63</sup> quando ao LI puro é adicionado etanol.

Vejamos que, partindo do LI puro, que consiste num meio constituído unicamente por iões, à medida que se adiciona etanol, o solvente molecular actua como um soluto diluído perturbando a organização do LI puro (observando-se um aumento do  $V_m^E$ ). O etanol adicionado interactua com as partes carregadas do domínio iónico com as quais tem maior afinidade e com as quais estabelece interacções específicas e/ou não específicas. À medida que a concentração em etanol aumenta, as interacções electrostáticas entre os iões enfraquecem. Nesta fase, com a contínua ruptura da malha estrutural formada pelo líquido iónico, o volume molar diminui progressivamente. Com a progressiva adição de etanol, o LI passa então a

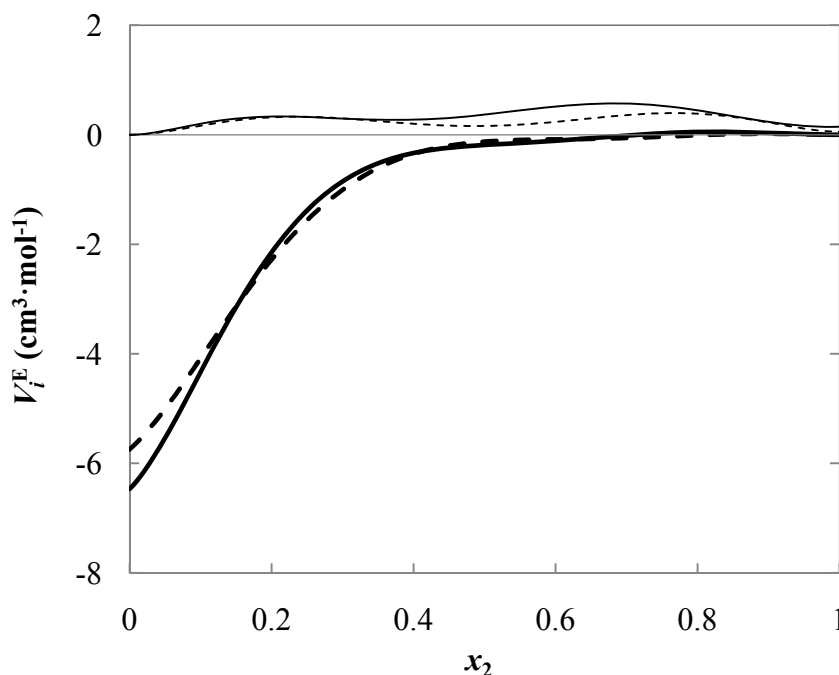


ser o componente minoritário e os seus iões constituintes poderão formar agregados no seio do solvente molecular, factor esse que poderá contribuir para os valores negativos de  $V_m^E$ . Finalmente, ao serem atingidas baixas concentrações de LI, este passa a agir como um electrólito em solução<sup>19</sup>.

A partir dos ajustes multiparamétricos aplicados aos  $V_m^E$  em função de  $x_2$  e utilizando as expressões 1.7 e 1.8, foram calculados os volumes molares parciais de excesso para o LI e para etanol. Nas figuras 27 e 28 estão representadas as variações do volume molar parcial de excesso do LI e do etanol em função da composição para cada um dos sistemas a 20 °C e 35 °C.



**Fig. 27 - Volume molar parcial de excesso,  $V_i^E$  do etanol (1) e do LI (2) nas misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico.  $V_1^E$  a 20 °C (---),  $V_1^E$  a 35 °C (—),  $V_2^E$  a 20 °C (···) e  $V_2^E$  a 35 °C (—).**



**Fig. 28 - Volume molar parcial de excesso,  $V_i^E$  do etanol (1) e do LI (2) nas misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico.  $V_1^E$  a 20 °C (---),  $V_1^E$  a 35 °C (—),  $V_2^E$  a 20 °C (···) e  $V_2^E$  a 35 °C (—).**

Como referido anteriormente, as propriedades molares parciais são bons indicadores das interações existentes em solução, já que são muito sensíveis a fenómenos de agregação dos componentes da mistura, dependentes da composição da mesma<sup>26</sup>. A partir da análise dos gráficos das figuras 27 e 28, podemos observar que de facto existem, em qualquer um dos sistemas, importantes alterações nas interações existentes entre espécies em solução, dependentes da composição<sup>26</sup>. Embora para  $V_1^E$  não sejam observadas grandes variações de comportamento ao longo de toda a gama de concentração, para  $V_2^E$  verifica-se a ocorrência de uma acentuada ascensão dos valores desta propriedade com o aumento da concentração em LI. Nestas figuras é igualmente observada uma acentuada curvatura de  $V_2^E$  em função da composição a concentrações  $0,2 \leq x_2 \leq 0,6$ , sugestiva de eventuais alterações nos padrões de agregação. Vejamos que, para o sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol,  $V_1^E$  toma valores mais positivos quando  $x_2$  é superior a 0,8. Por outro lado, para o sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol, verifica-se que os valores de  $V_1^E$  são mais positivos para valores de  $0,4 \leq x_2 \leq 0,8$ . Estas contribuições positivas são

concordantes com os máximos dos gráficos de  $V_m^E$  analisados anteriormente e deverão estar directamente relacionadas com o tipo de interacções que ocorrem em solução nestas gamas de concentração.

A determinação de propriedades volumétricas a diluição infinita é particularmente interessante, dado que estas constituem uma medida da interacção soluto-solvente<sup>57,64</sup>.

Tal como anteriormente explicado, para determinar os valores do volume molar parcial de excesso do LI a diluição infinita,  $V_2^{E,\infty}$ , é utilizada a equação 1.16 e os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes multiparamétricos efectuados nas representações de  $V_m^E$  vs  $x_2$  (figuras 24 e 26). Na tabela 8 estão indicados os valores encontrados de  $V_2^{E,\infty}$  nas misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$  e  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$  a diferentes temperaturas.

**Tabela 8 - Valores de  $V_2^{E,\infty}$  e respectivas incertezas associadas (entre parênteses) nos sistemas em estudo, a diferentes temperaturas.**

| T (K)  | $V_2^{E,\infty} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$     | $V_2^{E,\infty} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$     |
|--------|--|--|
|        | $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$ | $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$ |
| 293,15 | -6,7   | -5,8   |
|        | (1,6)  | (1,3)  |
| 298,15 | -6,8   | -7,1   |
|        | (1,4)  | (3,4)  |
| 303,15 | -7,1   | -7,24  |
|        | (1,5)  | (0,45)   |
| 308,15 | -7,3   | -6,5   |
|        | (1,5)  | (4,5)  |

Nas figuras 29 e 30 estão representadas as dependências de  $V_2^{E,\infty}$  em função da temperatura nos sistemas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$  e  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$ , respectivamente.

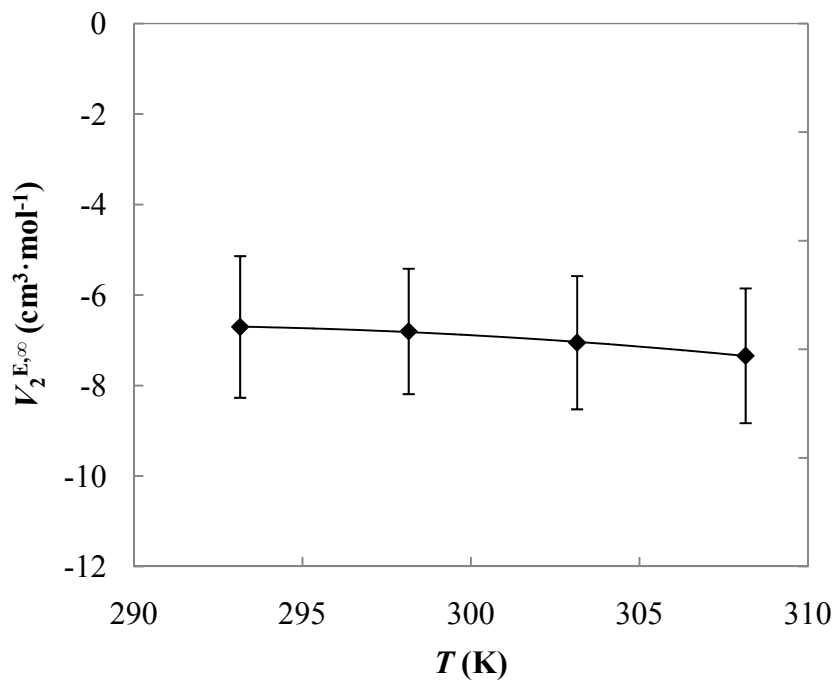


Fig. 29 - Volume molar parcial de excesso a diluição infinita do LI,  $V_2^{E,\infty}$ , e respectivas barras de erro nas misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol em função da temperatura. Ajuste polinomial de 2º grau (—).

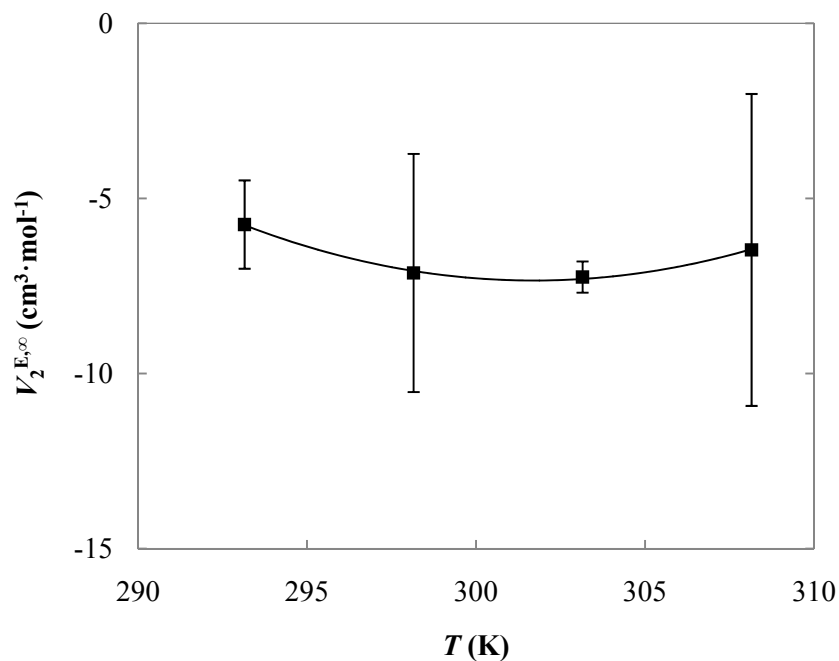


Fig. 30 - Volume molar parcial de excesso a diluição infinita do LI,  $V_2^{E,\infty}$ , e respectivas barras de erro nas misturas  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol em função da temperatura. Ajuste polinomial de 2º grau (—).

Como se pode observar, os valores de  $V_2^{E,\infty}$  no sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  parecem ser mais dependentes da temperatura do que os valores de  $V_2^{E,\infty}$  no sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$ . Em ambos os sistemas são observados valores negativos de  $V_2^{E,\infty}$  característicos de sistemas cujo carácter associativo da interacção entre solventes se sobrepõe ao carácter dissociativo<sup>56</sup>. Parece por isso existir uma maior tendência para a interacção entre componentes das misturas LI-etanol estudadas do que em qualquer um dos seus constituintes puros.

### 3.2.2. Compressão Isentrópica

As compressões isentrópicas molares,  $K_{S,m}$ , são propriedades pouco discriminativas dos fenómenos de agregação e interacção que ocorrem em solução. Ainda assim, o cálculo das mesmas permite a determinação de outras propriedades derivadas, nomeadamente as compressões isentrópicas molares de excesso e compressões molares parciais de excesso, que permitem extrair mais informação dos fenómenos ocorrentes entre as espécies presentes em solução.

Na tabela 9 encontram-se as propriedades termodinâmicas do etanol e do  $[N_{4111}][Tf_2N]$ , a diferentes temperaturas, utilizadas no cálculo das compressões isentrópicas molares representadas nas figuras 31 e 32 e calculadas por aplicação das equações 1.17 e 1.18.

**Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas do etanol e do  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  puros a diferentes temperaturas.**

| <b>Componente</b>                        | <b><math>T</math><br/>(K)</b> | <b><math>\rho</math><br/>(<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b> | <b><math>u</math><br/>(<math>\text{m}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b> | <b><math>C_{P,m}</math><br/>(<math>\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b> | <b><math>E_{P,m}</math><br/>(<math>\text{mm}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b> | <b><math>K_{T,m}</math><br/>(<math>\text{mm}^3\cdot\text{MPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b> | <b><math>K_{S,m}</math><br/>(<math>\text{mm}^3\cdot\text{MPa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}</math>)</b> |
|--|-------------------------------|---|---|---|--|--|--|
| Etanol                                   | 293,15                        | 789,440   | 1160,42   | 115,7 <sup>**</sup>   | 63,133   | 63,133   | 54,895   |
|  | 298,15                        | 785,136   | 1143,34   | 118,6 <sup>**</sup>   | 64,527   | 64,526   | 57,169   |
|  | 303,15                        | 780,811   | 1126,12   | 121,4 <sup>**</sup>   | 65,920   | 65,920   | 59,586   |
|  | 308,15                        | 776,418   | 1108,92   | 124,2 <sup>**</sup>   | 67,313   | 67,313   | 62,146   |
| $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$ | 293,15                        | 1398,177  | 1239,52   | 545,2   | 183,84   | 150,14   | 131,97   |
|  | 298,15                        | 1393,607  | 1228,93   | 545,2   | 183,84   | 153,62   | 135,13   |
|  | 303,15                        | 1389,165  | 1218,29   | 545,2   | 183,84   | 157,18   | 138,39   |
|  | 308,15                        | 1384,692  | 1208,12   | 545,2   | 183,84   | 160,74   | 141,64   |

<sup>\*\*</sup> Valores obtidos utilizando o *REFPROP 8.0*

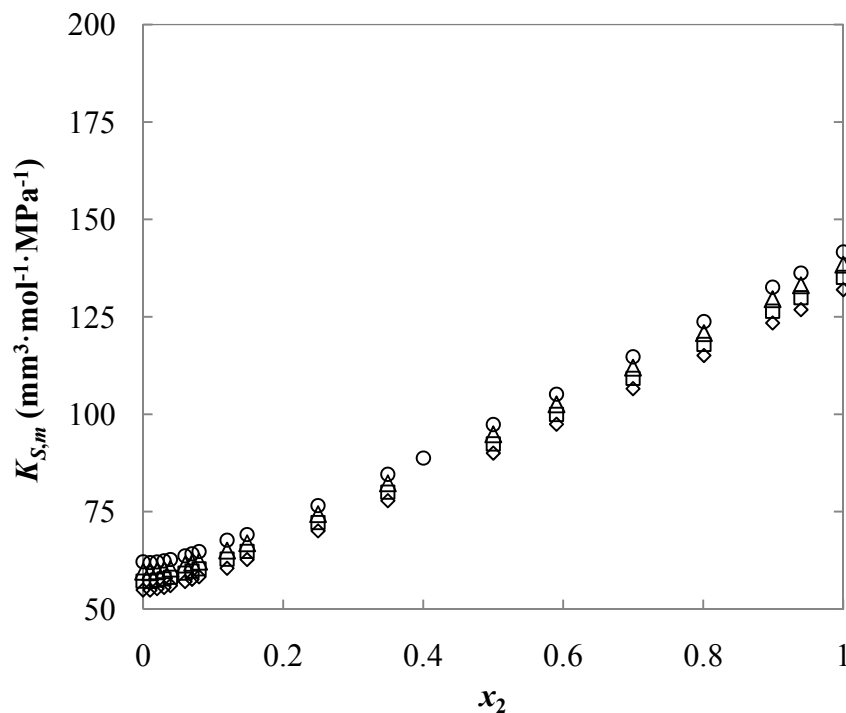


Fig. 31 - Compressão isentrópica molar das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○).

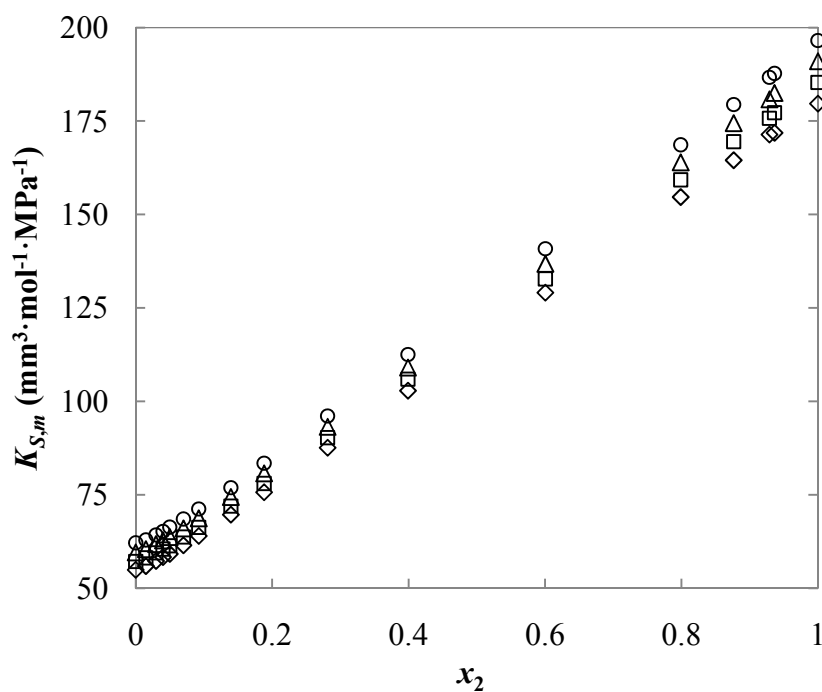


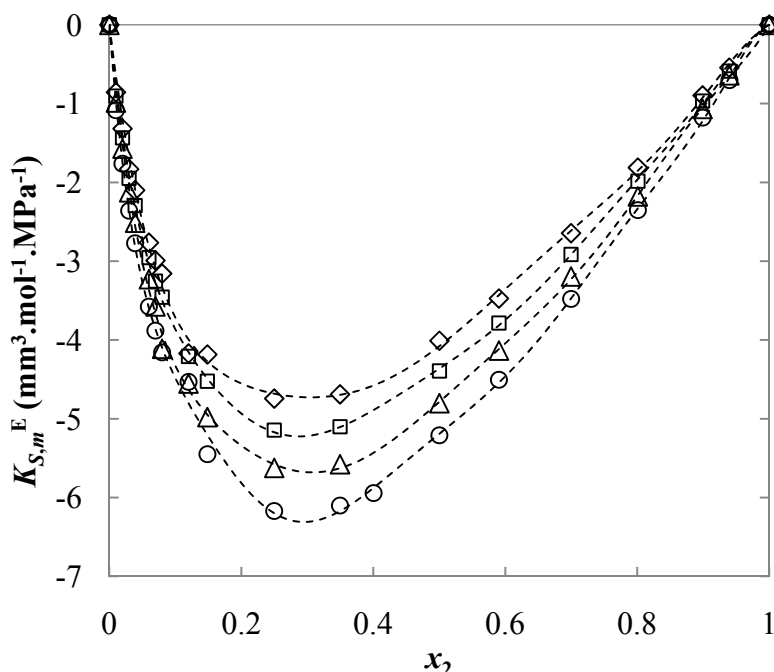
Fig. 32 - Compressão isentrópica molar das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C (◇), 25 °C (□), 30 °C (Δ) e 35 °C (○).

Para o cálculo das compressões isentrópicas molares de excesso,  $K_{S,m}^E$ , do sistema  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol foi utilizada a expressão 1.19 em conjunto com as expressões 1.20, 1.21, 1.22 e 1.23. Para a capacidade calorífica,  $C_P$  ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), do  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  foram utilizados os valores determinados por Paulechka *et al.*<sup>65</sup> através de uma expressão válida para  $270 < T$  (K)  $< 370$ , com uma incerteza associada de 0,4%, definida por,

$$C_P = A_0 + A_1 \left( \frac{T}{100} \right) \quad (2.1)$$

onde  $A_0$  é igual a 380,98 e  $A_1$  é igual a 59,821. As compressões isentrópicas molares de excesso do sistema  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol não puderam ser calculadas, já que não foram encontrados, nas referências literárias consultadas, quaisquer valores de  $C_P$  do  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  para as temperaturas em estudo.

Na figura 33 estão representados os valores de compressão isentrópica molar de excesso em função da fracção molar de líquido iónico do sistema  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a diferentes temperaturas.



**Fig. 33 - Compressão isentrópica molar de excesso das misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico a 20 °C ( $\diamond$ ), 25 °C ( $\square$ ), 30 °C ( $\triangle$ ) e 35 °C ( $\circ$ ). Ajustes Redlich-Kister (---).**



Os ajustes Redlich-Kister representados na figura 33 foram obtidos por aplicação da expressão 1.24 aos valores experimentais de  $K_{S,m}^E$  do sistema  $[N_{4111}][Tf_2N] + \text{etanol}$ . Os ajustes representados são os melhores em termos estatísticos para cada uma das temperaturas e correspondem a ajustes de 5°, 7°, 6° e 7° graus para os 20 °C, 25 °C, 30 °C e 35 °C, respectivamente.

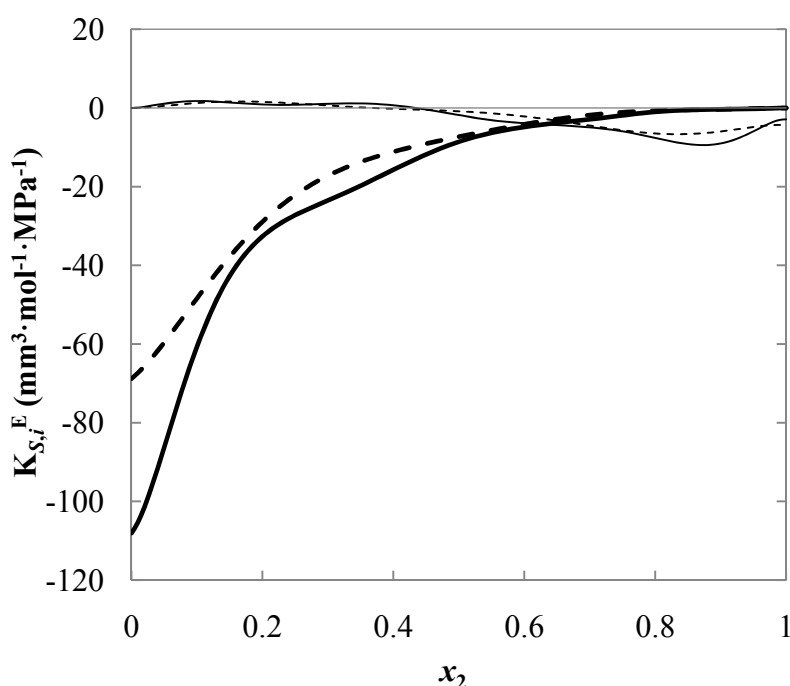
**Tabela 10 - Valores dos parâmetros  $B_k$  da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 33, incertezas padrão a eles associadas (indicadas entre parênteses) e desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{Ajuste}$ .**

| Parâmetro         | 293,15 K         | 298,15 K         | 303,15 K         | 308,15 K         |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $B_0$             | -16,36<br>(0,33) | -17,47<br>(0,19) | -19,13<br>(0,32) | -20,71<br>(0,35) |
| $B_1$             | -13,0<br>(1,6)   | -11,1<br>(1,2)   | -14,6<br>(1,4)   | -13,6<br>(2,0)   |
| $B_2$             | -4,8<br>(3,0)    | -14,1<br>(3,2)   | -16,0<br>(5,1)   | -21,0<br>(6,4)   |
| $B_3$             | 6,1<br>(8,3)     | -23<br>(11)      | 4,6<br>(7,7)     | -33<br>(20)      |
| $B_4$             | -15,5<br>(4,4)   | 19<br>(12)       | 26<br>(18)       | 42<br>(24)       |
| $B_5$             | -25,4<br>(9,2)   | 52<br>(29)       | -27,1<br>(8,7)   | 91<br>(53)       |
| $B_6$             | -<br>-           | -31<br>(11)      | -43<br>(16)      | -56<br>(23)      |
| $B_7$             | -<br>-           | -58<br>(22)      | -<br>-           | -97<br>(42)      |
| $\sigma_{Ajuste}$ | 0,12             | 0,059            | 0,096            | 0,12             |

Valores negativos de  $K_{S,m}^E$  são indicativos de que a mistura é menos compressível do que a mistura ideal correspondente. Este é o resultado da maior

proximidade de moléculas muito diferentes e da forte interacção existente entre si, que resulta na diminuição da compressibilidade do sistema<sup>56</sup>.

A partir dos valores  $K_{S,m}^E$  podem ser calculadas as compressões isentrópicas molares parciais de excesso do LI,  $K_{S,2}^E$ . A partir destes, por aplicação da equação 1.26, e à semelhança do que foi feito para os  $V_2^{E,\infty}$ , são então calculados os valores de  $K_{S,2}^E$  a diluição infinita,  $K_2^{E,\infty}$ , para cada uma das temperaturas em estudo. Na figura 34 é representada a variação  $K_{S,i}^E$  com a composição a 20 °C e 35 °C.



**Fig. 34 - Compressão isentrópica molar parcial de excesso,  $K_{S,i}^E$ , do etanol (1) e do LI (2) em misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol em função da fracção molar de líquido iónico.  $K_1^E$  a 20 °C (---),  $K_1^E$  a 35 °C (—),  $K_2^E$  a 20 °C (■■■) e  $K_2^E$  a 35 °C (—).**

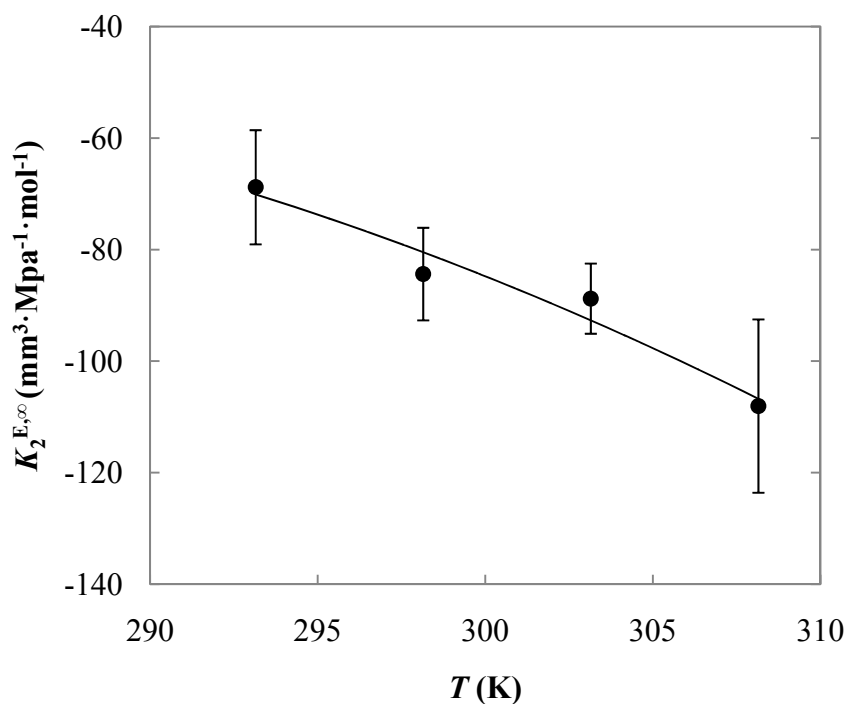
Como se pode verificar, pela análise da figura 34, os valores da compressão isentrópica molar parcial de excesso para o líquido iónico são negativos em toda a gama de concentração, sendo tanto mais negativos quanto menor a quantidade de LI presente na mistura. Observa-se igualmente uma acentuada curvatura do gráfico na região de  $0,2 \leq x_2 \leq 0,6$  sugestiva de uma alteração significativa do padrão de agregação na solução.

A compressão molar parcial de excesso a diluição infinita,  $K_2^{E,\infty}$ , é calculada de acordo com a expressão 1.26 e utilizando os valores dos parâmetros  $B_k$  dos ajustes R-K aplicados a  $K_{S,m}^E$  vs  $x_2$ . Na tabela 11 encontram-se os valores de  $K_2^{E,\infty}$  do sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol correspondentes a cada uma das temperaturas em estudo.

**Tabela 11 - Valores de  $K_2^{E,\infty}$  do LI no sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e respectivas incertezas associadas (entre parênteses) a diferentes temperaturas.**

| $T$ (K) | $K_2^{E,\infty}$ ( $\text{mm}^3 \cdot \text{Mpa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) |
|---------|--|
| 293,15  | -69<br>(10)  |
| 298,15  | -84<br>(8)   |
| 303,15  | -89<br>(6)   |
| 308,15  | -108<br>(16)   |

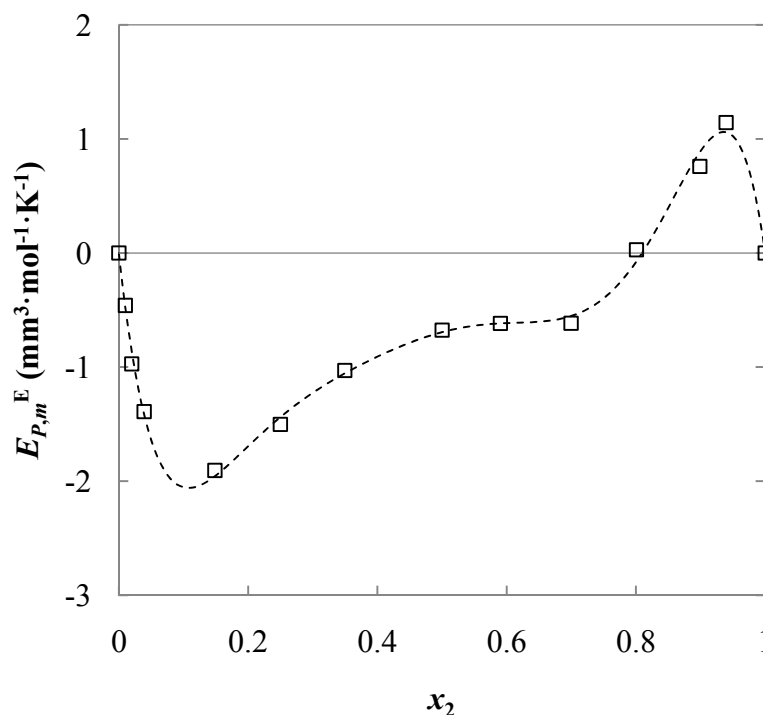
Na figura 35 é feita a representação gráfica dos valores indicados na tabela 11. Como se pode observar, todos os valores de  $K_2^{E,\infty}$  são negativos, decrescendo com a temperatura e atingindo o valor mínimo a 35 °C.



**Fig. 35 - Compressão isentrópica parcial de excesso a diluição infinita das misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol e respectiva incerteza associada, em função da temperatura. Ajuste polinomial de 2º grau (—).**

### 3.2.3. Expansão Isobárica

Foi determinada a expansão isobárica molar de excesso,  $E_{P,m}^E$ , como descrito na *Introdução* para o sistema  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol. Na figura 36 encontra-se a representação gráfica dos valores calculados de  $E_{P,m}^E$  em função da composição para este sistema a 25 °C, bem como o ajuste multiparamétrico R-K que melhor descreve o comportamento da função (7º grau).



**Fig. 36 - Expansão isobárica molar de excesso,  $E_{P,m}^E$  das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em função da composição, a 25 °C. Ajuste Redlich-Kister (- - -).**

Os parâmetros do ajuste representado na figura 36 foram calculados de um modo semelhante ao que foi feito anteriormente para os volumes molares de excesso e compressões molares de excesso. Na tabela 12 estão indicados os valores dos parâmetros, incertezas padrão a si associadas e desvio padrão do ajuste representado na figura 36.

**Tabela 12 - Valores dos parâmetros da equação de ajuste aos valores experimentais representados no gráfico da figura 36 e desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{Ajuste}$ .**

| Parâmetro         | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | <i>F</i> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Valor             | -2,776   | -3,032   | -10,236  | 0,929    | 7,031    | -44,026  |
| $\sigma_{Ajuste}$ | 0,085    |          |          |          |          |          |

Como podemos observar, a figura 36 exibe uma forma ondulada onde se encontram valores de expansão positivos e negativos indicativos da ocorrência de

diferentes padrões de agregação ao longo de toda a gama de concentração<sup>66</sup>. Numa fase inicial os valores de expansão isobárica molar de excesso do sistema decrescem atingindo um mínimo absoluto em  $x_2 \approx 0,1$ . São observados valores negativos de  $E_{P,m}^E$  até  $x_2 \approx 0,8$ , concentração a partir da qual os valores desta propriedade passam a ser positivos, atingindo-se um máximo a  $x_2 \approx 0,9$ . É particularmente interessante verificar que tanto o máximo como o mínimo observados na figura 36 são concordantes com os respectivos máximo e mínimo observados na representação de  $V_m^E$  vs  $x_2$  analisada anteriormente.

### 3.3. Parâmetros Microscópicos

Na caracterização das propriedades microscópicas dos sistemas em estudo, foram medidos os comprimentos de onda correspondentes aos valores máximos de absorvância das bandas características das sondas utilizadas na determinação dos parâmetros solvatocrômicos,  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ . Para isso foram usadas as sondas solvatocrômicas apresentadas na tabela 1 e calculados os parâmetros de solvente de acordo com as expressões matemáticas apresentadas na tabela 2. No Anexo B podem ser encontrados os valores dos comprimentos de onda e número de onda medidos para as misturas LI + etanol em estudo. Nessa secção figuram igualmente os valores determinados dos parâmetros solvatocrômicos e parâmetros solvatocrômicos de mistura dos sistemas estudados.

Os parâmetros solvatocrômicos do etanol estão amplamente descritos e documentados na literatura<sup>30,67</sup>. Na tabela 13, encontram-se os nossos valores experimentais de  $E_T^N$ ,  $\pi^*$ ,  $\beta$  e  $\alpha$  do etanol, bem como os valores destes parâmetros recolhidos na literatura.

**Tabela 13 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos obtidos para o etanol puro a 25 °C.**

| $E_T^N$           | $\pi^*$           | $\beta$           | $\alpha$          |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0,65 <sup>a</sup> | 0,54 <sup>c</sup> | 0,77 <sup>c</sup> | 0,83 <sup>c</sup> |
| 0,65 <sup>b</sup> | 0,51 <sup>b</sup> | 0,90 <sup>b</sup> | 0,97 <sup>b</sup> |
| 0,65 <sup>d</sup> | 0,53 <sup>d</sup> | 0,75 <sup>d</sup> | 0,82 <sup>d</sup> |

<sup>a</sup> Referência **30**

<sup>b</sup> Referência **35**

<sup>c</sup> Referência **67**

<sup>d</sup> Nossos resultados

Como podemos verificar, os resultados obtidos por nós estão em concordância com os valores obtidos por Reichardt e por Kamlet *et al.* Esta semelhança de valores sugere que os procedimentos adoptados são adequados e permitem a obtenção de resultados rigorosos.

Na tabela 14 é feita a comparação dos valores dos parâmetros solvatocrômicos obtidos por nós com os valores existentes na literatura, para o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  a 25 °C.

**Tabela 14 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos obtidos para o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  puro a 25°C.**

| $E_T(30) / \text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $E_T^N$            | $\alpha$           | $\pi^*$            | $\beta$            |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 62,1 <sup>a</sup>                             | 0,968 <sup>a</sup> | 1,539 <sup>a</sup> | 0,747 <sup>a</sup> | 0,259 <sup>a</sup> |
| 49,3 <sup>b</sup>                             | 0,574 <sup>b</sup> | 0,471 <sup>b</sup> | 0,970 <sup>b</sup> | -                  |

<sup>a</sup> Nossos resultados

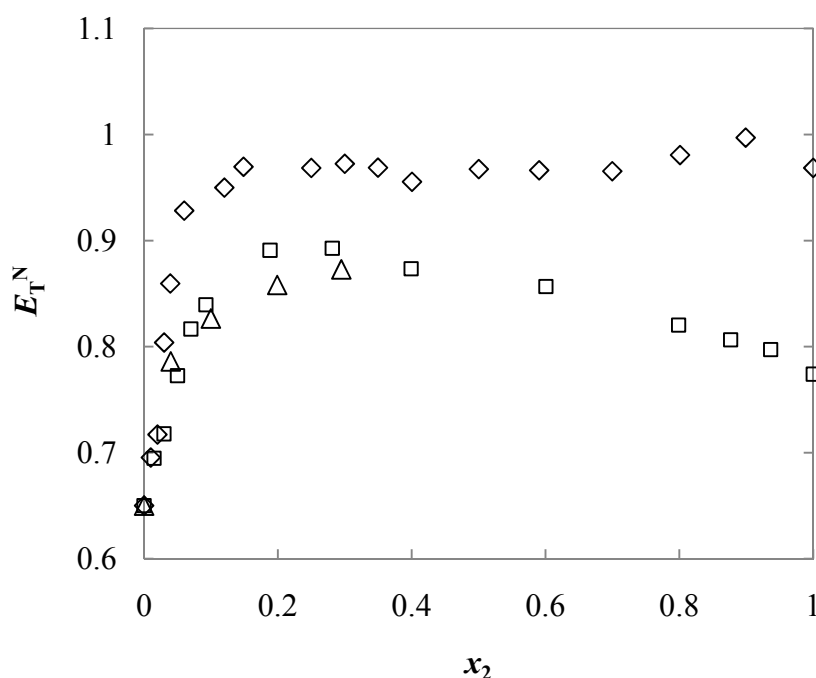
<sup>b</sup> Referência **68**

Neste caso, verifica-se uma acentuada discrepância entre os valores obtidos por nós e por Tokuda *et al.*. Tanto quanto é sabido, até ao momento, esta é a única publicação onde são apresentados os parâmetros solvatocrômicos deste LI. A falta de

informação quanto aos procedimentos adoptados no manuseamento e armazenamento das amostras e a ausência da quantificação do teor em água e impurezas do LI usado no trabalho de Tokuda *et al.* apontam para a possibilidade de serem estas as responsáveis pela diferença observada entre os resultados obtidos por nós e por este autor.

### 3.3.1. Parâmetro de Polaridade $E_T^N$

Na figura 37 é feita a representação gráfica de  $E_T^N$  em função da composição dos sistemas em estudo. A análise do comportamento destes gráficos permite o estudo da “polaridade” do meio nas misturas preparadas.



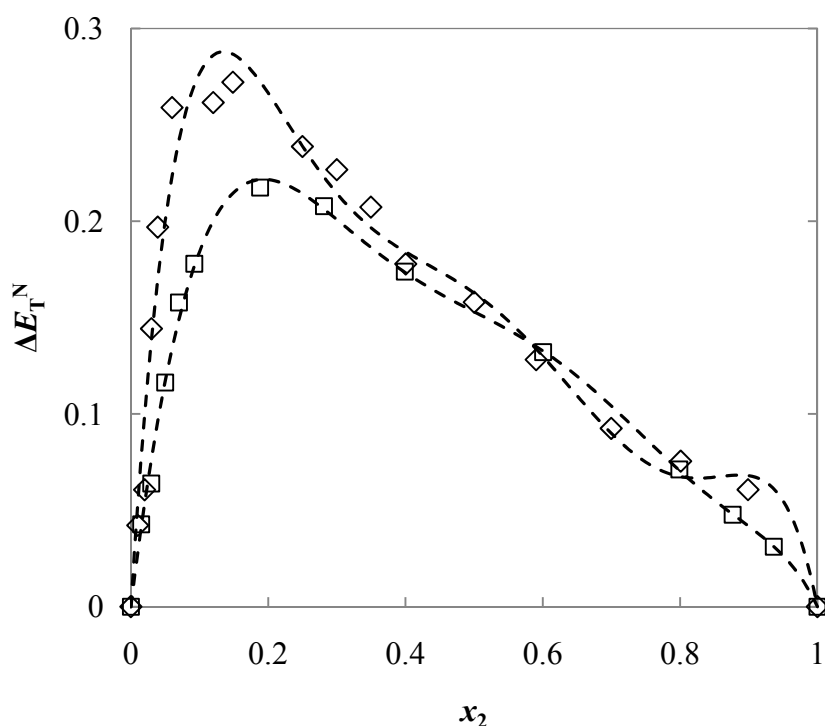
**Fig. 37 - Representação gráfica dos valores de  $E_T^N$  em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[N_{4111}][Tf_2N]$  ( $\diamond$ ),  $[N_{4441}][Tf_2N]$  ( $\square$ ) e  $[Colina][Tf_2N]$  ( $\Delta$ ).**

A partir dos valores de  $E_T^N$  representados e por aplicação da equação 1.27, são obtidos os valores de  $E_T^N$  de mistura,  $\Delta E_T^N$ , dos sistemas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol. A representação desses valores em função da fracção molar



de LI é feita no gráfico da figura 38. Aos valores obtidos de  $\Delta E_T^N$  foram aplicados ajustes Redlich-Kister, à semelhança do que foi feito anteriormente com as propriedades macroscópicas. Para isso foi utilizada a expressão 1.28 e escolhidos os ajustes de maior qualidade estatística.

Os valores dos parâmetros dos ajustes representados nos gráficos dos parâmetros solvatocrômicos de mistura,  $\Delta SP$ , vs  $x_2$ , para as misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol encontram-se na tabela 15.



**Fig. 38 - Representação gráfica dos valores de  $E_T^N$  de mistura em função da fracção molar de LI das misturas LI + etanol preparadas com  $[N_{4111}][Tf_2N]$  ( $\diamond$ ) e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  ( $\square$ ). Ajustes R-K (---).**

Verifica-se, pela análise da figura 37, que os três sistemas em estudo apresentam um comportamento qualitativo semelhante na gama mais diluída em líquido iónico, existindo em qualquer um deles um aumento acentuado do parâmetro solvatocrômico quando ao etanol é adicionada uma pequena quantidade de LI. O comportamento crescente é verificado nos três sistemas e até à fracção molar de LI ser aproximadamente 0,2. O valor de  $E_T^N$  do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  e do  $[N_{4441}][Tf_2N]$  puros é

superior ao valor de  $E_T^N$  do etanol puro pelo que a “polaridade” destes LIs é maior do que a do álcool. O rápido crescimento dos valores de  $E_T^N$  na gama de concentração onde o LI se encontra em menor quantidade poderá dever-se quer à solvatação preferencial da sonda solvatocrômica por parte do líquido iónico utilizado quer à interacção LI-etanol que poderá originar a formação de uma espécie mais polar em solução<sup>43</sup>.

Embora os três sistemas apresentem semelhanças em termos qualitativos, em termos quantitativos demonstram-se bastante distintos. Vejamos que até atingirem o máximo, os valores de  $E_T^N$  crescem mais rapidamente no sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol sendo seguidos pelos valores do sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + Etanol e finalmente pelos do sistema  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol. Esta observação mostra que quando adicionada a mesma quantidade de líquido iónico ao etanol puro, e até à fracção molar de 0,2, o sistema que parece exibir maior polaridade é o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + Etanol seguido do  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + Etanol e finalmente do  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol. A partir de fracções molares superiores a 0,2, observa-se uma certa estabilização dos valores de  $E_T^N$  correspondentes ao sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol, enquanto que no caso do sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + Etanol é observada uma ligeira diminuição dos valores deste parâmetro. A forma “parabólica” da função  $E_T^N$  vs  $x_2$  para misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol é ilustrativa do comportamento sinérgico exibido por este sistema e indicativa da possível formação de uma estrutura complexa LI – etanol<sup>69</sup>. Um pequeno sinérgismo é igualmente observado no sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em fracções molares de líquido iónico elevadas onde se observa uma clara subida dos valores de  $E_T^N$  a partir de  $x_2 \approx 0,7$  e até ser atingido um máximo absoluto em  $x_2 \approx 0,9$ .

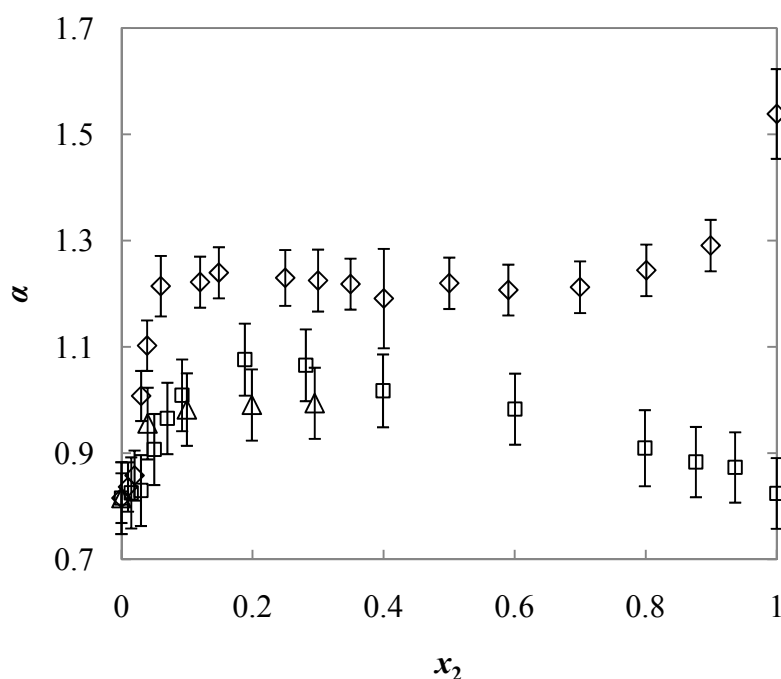
Analisando o comportamento da função  $E_T^N$  vs  $x_2$  para o sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em toda a gama de concentrações, verificamos a existência de três zonas distintas. Estas zonas consistem numa primeira subida acentuada dos valores de  $E_T^N$  na gama menos concentrada em líquido iónico, seguida de uma certa estabilização dos valores deste parâmetro para  $0,2 < x_2 < 0,8$  e finalmente um

pequeno sinergismo observado a concentrações de  $x_2 > 0,8$ . As variações de polaridade observadas evidenciam diferentes padrões de solvatação possivelmente provocados pela existência de três estruturas distintas em solução.

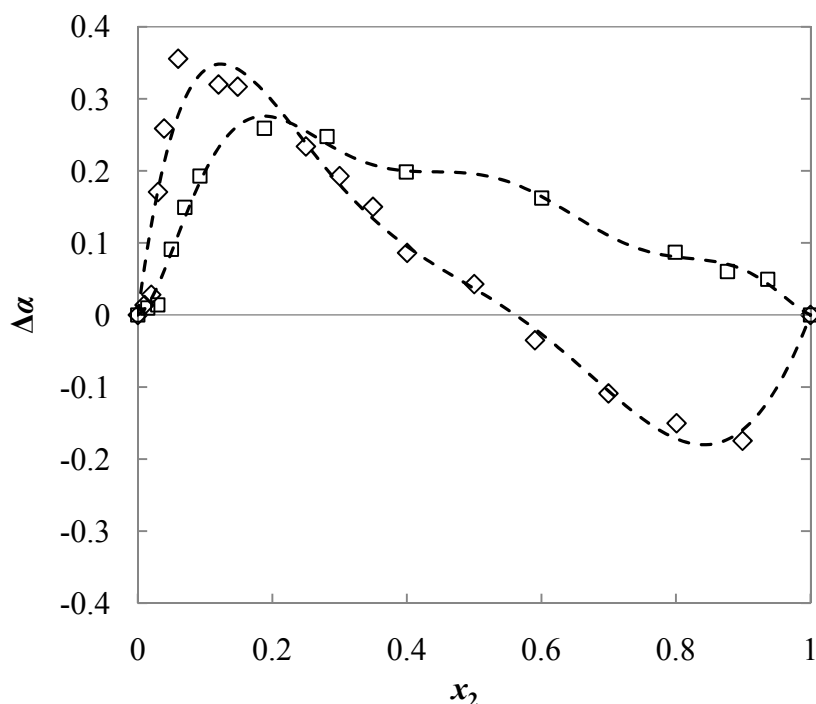
No que respeita à figura 38, são observados valores de  $\Delta E_T^N$  positivos em toda a gama de concentração, factor esse indicativo de que a sonda utilizada é preferencialmente solvatada pelo líquido iónico ou por uma terceira espécie eventualmente presente na mistura.

### 3.3.2. Parâmetro de Acidez $\alpha$

A acidez do meio é estudada através da análise dos valores do parâmetro  $\alpha$ . Na figura 39 é feita a representação dos valores de  $\alpha$  em função da composição, das misturas dos sistemas em estudo. Na figura 40 é representada a função de mistura,  $\Delta\alpha$ , em função da concentração dos sistemas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol.



**Fig. 39 - Representação gráfica dos valores de  $\alpha$  em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[N_{4111}][Tf_2N]$  ( $\diamond$ ),  $[N_{4441}][Tf_2N]$  ( $\square$ ) e  $[Colina][Tf_2N]$  ( $\Delta$ ).**



**Fig. 40 - Representação gráfica dos valores de  $\alpha$  de mistura em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[N_{4111}][Tf_2N]$  ( $\diamond$ ) e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  ( $\square$ ). Ajustes R-K (- - -).**

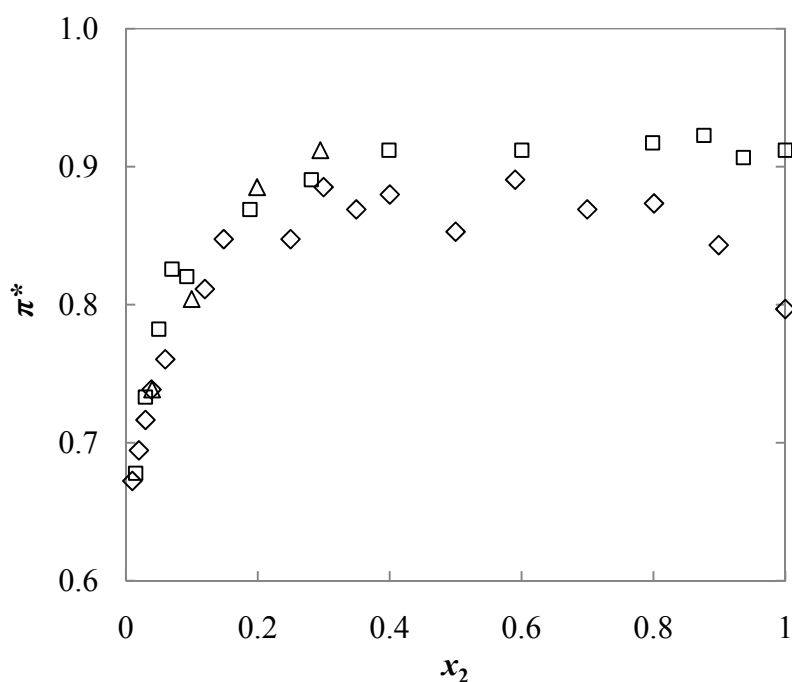
À semelhança do que acontece com o  $E_T^N$ , verifica-se, pela análise da figura 39, em qualquer um dos sistemas em estudo, um crescimento acentuado dos valores de  $\alpha$  até fracções molares de líquido iónico próximas de 0,2. A partir de  $x_2 \approx 0,2$  e até  $x_2 \approx 0,7$ , é observada, para o sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol, uma estabilização dos valores deste parâmetro. A partir daí, e até  $x_2 = 1$ , observa-se um progressivo crescimento dos valores de  $\alpha$  correspondentes neste sistema. No que respeita ao sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol, uma vez atingido o valor máximo de  $\alpha$  em  $x_2 \approx 0,2$ , o comportamento da função passa a ser decrescente até  $x_2 = 1$ . Verifica-se por isso a existência de um comportamento sinérgico em quase toda a gama de concentração que pode ser atribuído à formação de uma estrutura complexa formada por interacção entre o líquido iónico e o etanol. Esta estrutura é mais acídica (melhor doador de prótons ou melhor aceitador de electrões) que qualquer um dos constituintes da mistura puros<sup>69</sup>. Possivelmente existe uma interacção LI-etanol em que o líquido iónico funcionará como um ácido e o etanol como uma base<sup>43</sup>.

Através da análise do gráfico da figura 39 verifica-se que a partir de  $x_2 \approx 0,1$ , é o sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol que apresenta maior acidez em toda a gama de concentrações, seguido do sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol e finalmente do sistema  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol. De um modo geral, embora a natureza do anião também tenha algum impacto, é a natureza do catião<sup>35,69</sup> que afecta essencialmente o parâmetro  $\alpha$ . A superioridade dos valores de  $\alpha$  verificada para o sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol em relação ao sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol pode por isso ser explicada pela diferença estrutural dos catiões dos respectivos LIs. O  $[N_{4441}]^+$  possui três grupos butilo ligados ao azoto central, sendo por isso mais impedido estereoquimicamente que o  $[N_{4111}]^+$ , que possui apenas um grupo butilo. O maior impedimento estereoquímico existente no  $[N_{4441}]^+$  faz com que a sua capacidade de aceitação de electrões da sonda seja menor do que a do  $[N_{4111}]^+$ . Como tal, e como seria de esperar, a acidez do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  é superior à do  $[N_{4441}][Tf_2N]$ .

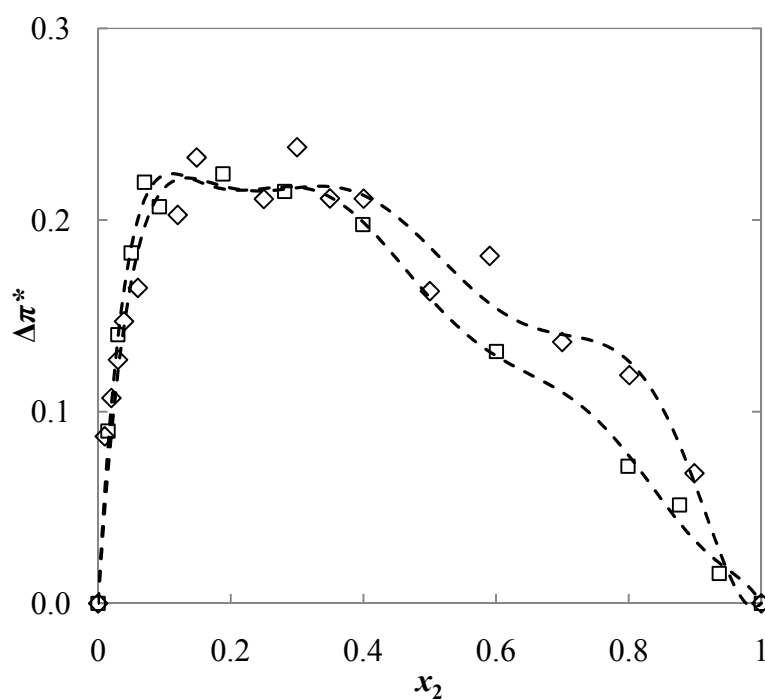
Analizando a figura 40 podemos observar dois comportamentos distintos, resultantes dos diferentes padrões de solvatação existentes em cada um dos sistemas. Por um lado, as misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol possuem valores positivos de  $\Delta\alpha$  em toda a gama de concentração, indicativos de que, nestas misturas, a sonda é preferencialmente solvatada pelo solvente de maior acidez. Por outro lado, o gráfico de  $\Delta\alpha$  vs  $x_2$  do sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol exhibe um comportamento em forma de S, com valores positivos e negativos relativamente à idealidade (já observado em gráficos de  $\Delta SP$  vs  $x_2$  de outras misturas LI + solvente molecular<sup>34,35,41,69</sup>). Neste caso, é produzido um desvio positivo à idealidade até  $x_2 \approx 0,5$ , concentração a partir da qual passa a existir uma contribuição negativa de  $\Delta\alpha$  até  $x_2 = 1$ .

### 3.3.3. Parâmetro de Dipolaridade/Polarizabilidade $\pi^*$

Na figura 41 estão representados os valores de  $\pi^*$  em função de  $x_2$  das misturas estudadas. A representação de  $\Delta\pi^*$  em função da composição é feita no gráfico da figura 42.



**Fig. 41 - Representação gráfica dos valores de  $\pi^*$  em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (◇),  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (□) e  $[\text{Colina}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Δ).**



**Fig. 42 - Representação gráfica dos valores de  $\pi^*$  de mistura em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (◇) e  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (□). Ajustes R-K (- - -).**

O estudo da dipolaridade/polarizabilidade das misturas pode ser feito com base nos valores de  $\pi^*$  em função de  $x_2$ , ilustrados no gráfico da figura 41. Neste gráfico observa-se um acentuado crescimento da dipolaridade/polarizabilidade até  $x_2 \approx 0,3$ . A partir desta concentração ocorre, nos sistemas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol, uma certa estabilização dos valores de  $\pi^*$ . Embora para o sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol os valores deste parâmetro se mantenham praticamente constantes até  $x_2 = 1$ , no caso das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol verifica-se um ligeiro decréscimo para  $0,6 \leq x_2 \leq 1$ . O sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol exhibe por isso um comportamento sinérgico indicativo da possível formação de uma estrutura complexa LI-solvente molecular, de maior dipolaridade/polarizabilidade que os componentes da mistura puros<sup>35</sup>. Os valores positivos de  $\Delta\pi^*$  relativamente à idealidade, observados na figura 42, são indicativos da possível solvatação preferencial da sonda por parte do LI ou desta estrutura complexa.

Como descrito anteriormente, o parâmetro  $E_T^N$  permite estudar a polaridade do sistema na sua generalidade, sendo influenciado tanto pela acidez ( $\alpha$ ) como pela dipolaridade/polarizabilidade ( $\pi^*$ ) do meio. Quando comparando as figuras 37, 39 e 41 verifica-se que existe uma certa semelhança comportamental dos sistemas nos gráficos de  $E_T^N$  vs  $x_2$  e  $\alpha$  vs  $x_2$ . Este factor é indicativo de que o  $E_T^N$ , embora seja um parâmetro que avalie a polaridade do sistema na sua generalidade, neste caso está de facto a medir fundamentalmente a acidez do mesmo e não a sua dipolaridade/polarizabilidade.

#### 3.3.4. Parâmetro de Basicidade $\beta$

O estudo da basicidade do meio é feito através da análise dos valores do parâmetro  $\beta$ . Na figura 43 é feita a representação do parâmetro  $\beta$  em função da fracção molar de LI. O  $\beta$  de mistura,  $\Delta\beta$ , em função da composição, encontra-se representado no gráfico da figura 44.

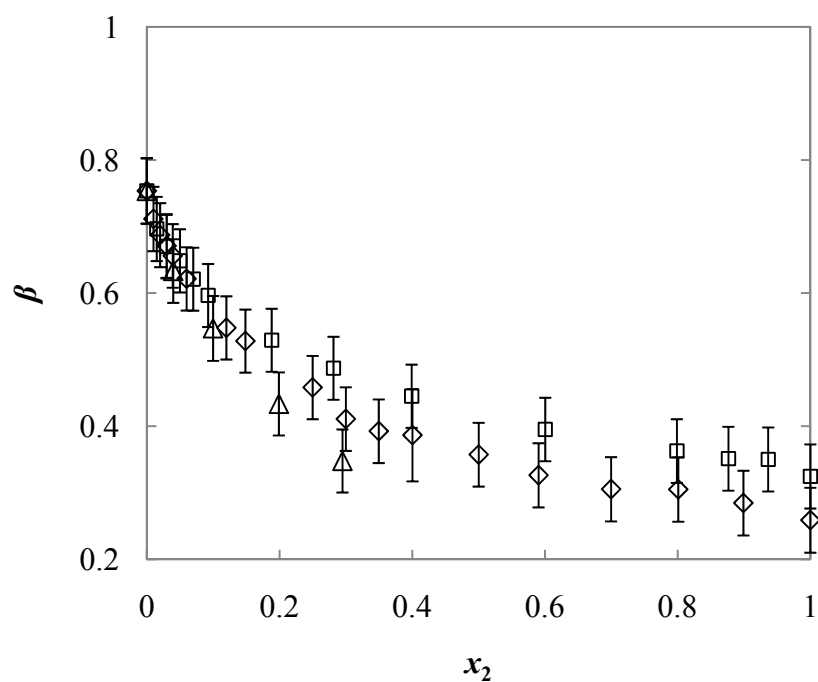


Fig. 43 - Representação gráfica dos valores de  $\beta$  em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (◇),  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (□) e  $[\text{Colina}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (Δ).

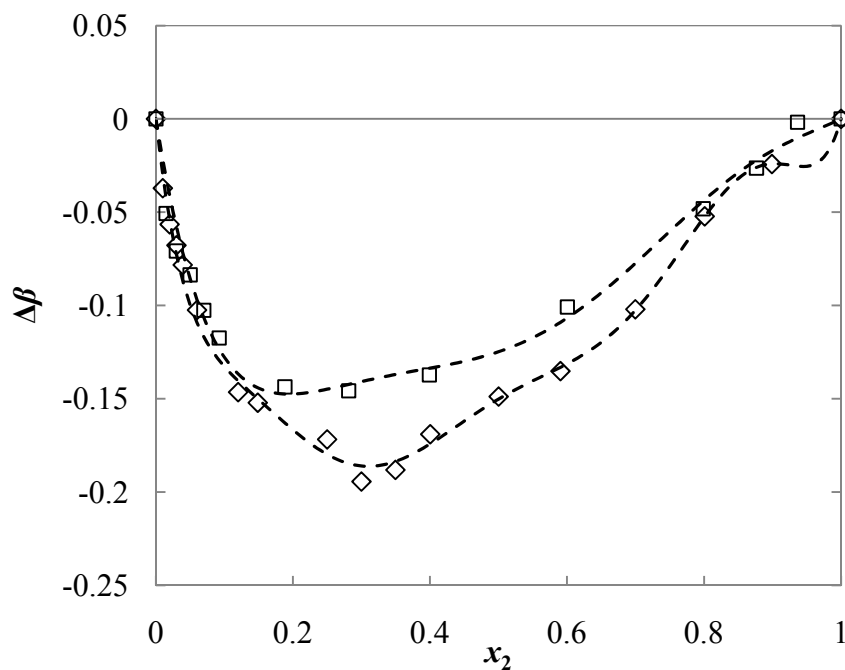


Fig. 44 - Representação gráfica dos valores de  $\Delta\beta$  de mistura em função da fracção molar de LI das misturas preparadas com  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (◇) e  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (□). Ajustes R-K (- - -).



Como se pode observar, por análise da figura 43, em qualquer um dos sistemas em estudo verifica-se um decréscimo contínuo de  $\beta$  à medida que a concentração de LI aumenta. O comportamento  $\beta$  vs  $x_2$  é ilustrativo do decréscimo da basicidade dos sistemas em toda a gama de concentração.

Ao contrário do que acontece com o parâmetro  $\alpha$ , o parâmetro  $\beta$  é principalmente afectado pelo anião<sup>34,36,69</sup>. A semelhança observada entre o comportamento dos sistemas no gráfico da figura 43 pode por isso ser explicada pelo facto dos LIs utilizados possuírem o mesmo anião. As diferenças observadas a nível quantitativo levam-nos a crer que embora o anião tenha maior preponderância sobre os valores de  $\beta$ , a alteração do catião tem também influência sobre a basicidade do sistema (possivelmente causada por interacção entre a parte aniónica e catiónica do líquido iónico).

Através da análise da figura 44 verificamos que em qualquer um dos sistemas em estudo existe um desvio negativo dos valores de  $\beta$  quanto à idealidade, em toda a gama de concentrações. Este comportamento sugere a existência de solvatação preferencial da sonda por parte do componente da mistura com menor valor de  $\beta$ , neste caso, o líquido iónico<sup>43</sup>, o que mais uma vez está em total concordância com resultados obtidos para os restantes parâmetros solvatocrómicos descritos anteriormente.

### 3.3.5. Ajustes Redlich-Kister das funções de misturas

Na tabela 15 encontram-se os valores dos parâmetros de ajuste aos pontos experimentais dos sistemas representados nas figuras 38, 40, 42 e 44.

Nas figuras 45 e 46 estão representados os valores experimentais de todos os parâmetros solvatocrómicos de mistura determinados, em função dos valores calculados através dos ajustes R-K correspondentes.

**Tabela 15 - Valores dos parâmetros de ajuste aos pontos experimentais das misturas LI + etanol, representados nas figuras 38, 40, 42 e 44, coeficiente de determinação,  $R^2$ , e desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{Ajuste}$ .**

| Sistema                         | Parâmetro      | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | <i>F</i> | <i>G</i> | $R^2$ | $\sigma_{Ajuste}$ |
|---------------------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|-------------------|
| $[N_{4111}][Tf_2N]$<br>+ etanol | $\Delta E_T^N$ | 0,651    | 0,505    | -0,045   | 1,475    | 3,156    | -        | -        | 0,990 | 0,02              |
|                                 | $\Delta\alpha$ | 0,147    | 1,122    | -0,175   | 3,659    | 2,372    | -        | -        | 0,962 | 0,04              |
|                                 | $\Delta\beta$  | -0,6008  | -0,4320  | -1,0420  | -0,3723  | 3,8762   | -0,2060  | -4,5450  | 0,998 | 0,007             |
|                                 | $\Delta\pi^*$  | 0,744    | 0,694    | 0,468    | -2,181   | 1,235    | 4,336    | -        | 0,990 | 0,02              |
| $[N_{4411}][Tf_2N]$<br>+ etanol | $\Delta E_T^N$ | 0,6120   | 0,3665   | 0,6156   | 1,4231   | 0,6082   | -0,7026  | -        | 0,999 | 0,006             |
|                                 | $\Delta\alpha$ | 0,783    | 0,236    | -0,897   | 3,499    | 7,556    | -3,735   | -7,056   | 0,994 | 0,02              |
|                                 | $\Delta\beta$  | -0,499   | -0,247   | -0,008   | -0,817   | -0,732   | -        | -        | 0,993 | 0,01              |
|                                 | $\Delta\pi^*$  | 0,638    | 0,779    | 1,234    | -1,459   | -2,938   | 3,615    | 4,574    | 0,998 | 0,01              |

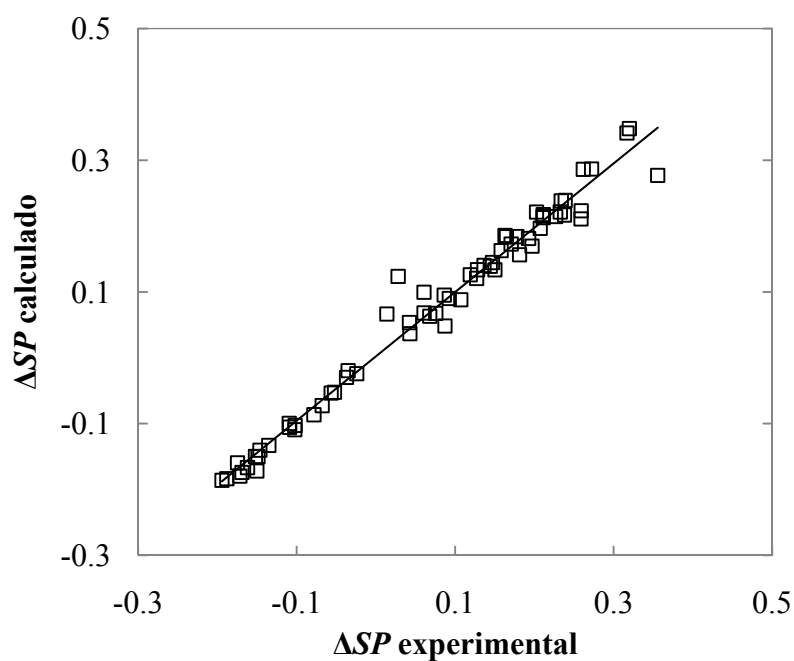


Fig. 45 - Representação gráfica dos valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura,  $\Delta SP$ , calculados a partir dos ajustes R-K, em função dos experimentais, das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol. Regressão linear (—).

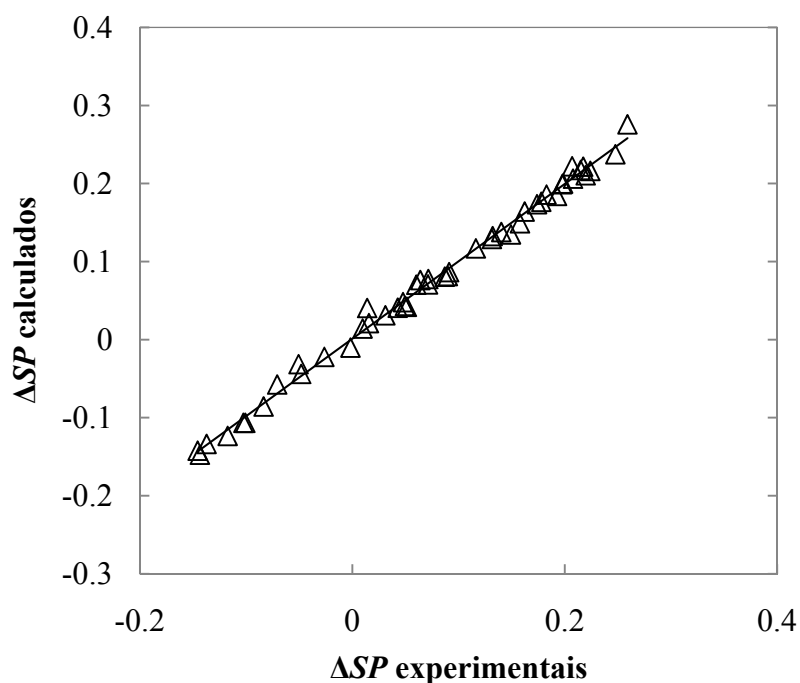


Fig. 46 - Representação gráfica dos valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura,  $\Delta SP$ , calculados a partir dos ajustes R-K, em função dos experimentais, das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol. Regressão linear (—).

Na tabela 16 encontram-se os valores dos parâmetros  $A$  e  $B$ , o desvio padrão e o coeficiente de determinação das regressões lineares (do tipo  $\Delta SP_{\text{calculado}} = A \times \Delta SP_{\text{experimental}} + B$ ) representadas nas figuras 45 e 46.

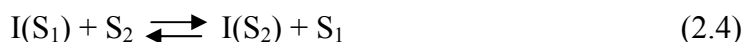
**Tabela 16 - Valores dos parâmetros, desvio padrão do ajuste,  $\sigma_{\text{Ajuste}}$  e coeficientes de determinação,  $R^2$ , das regressões representadas nas figuras 45 e 46.**

|                          | $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$ | $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$ |
|--------------------------|--|--|
| $A$                      | 0,977  | 0,9917   |
| $B$                      | 0,002  | 0,0012   |
| $\sigma_{\text{Ajuste}}$ | 0,01   | 0,004  |
| $R^2$                    | 0,978  | 0,995  |

### 3.3.6. Modelos de Solvatação Preferencial

Recentemente, têm sido desenvolvidos inúmeros modelos de solvatação preferencial aplicáveis a misturas como consequência do crescente interesse neste fenómeno. Estes modelos têm como objectivo a determinação da extensão da solvatação preferencial de um dos componentes numa mistura bem como a compreensão desta preferência que origina diferenças entre a composição da esfera de solvatação da sonda e o seio da solução<sup>41</sup>.

Os modelos de Bosch e Rosés<sup>70</sup> são modelos de solvatação preferencial onde a contribuição de uma terceira espécie (resultante da interacção entre os componentes 1 e 2) numa mistura binária pode ou não ser considerada. Numa primeira abordagem o modelo Bosch, aplicável a interacções mais simples onde a formação de um complexo não é contemplada (e que aqui designaremos de modelo Bosch1), considera o seguinte equilíbrio químico,



onde  $I(S_1)$  é a sonda solvatada pelo solvente 1,  $I(S_2)$  é a sonda solvatada pelo solvente 2,  $S_1$  é o solvente 1 e  $S_2$  é o solvente 2. Deste equilíbrio resulta a seguinte equação,

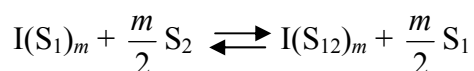
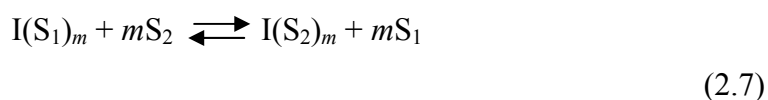
$$f_{2/1} = \frac{x_2^S x_1^0}{x_1^S x_2^0} \quad (2.5)$$

onde  $f_{2/1}$  é um parâmetro de solvatação preferencial que mede a tendência da sonda em ser preferencialmente solvatada pelo componente 2 relativamente ao componente 1,  $x_1^S$  e  $x_2^S$  são as fracções molares locais dos componentes 1 e 2 na esfera de solvatação da sonda e  $x_1^0$  e  $x_2^0$  são as fracções molares dos componentes 1 e 2 no seio da mistura. Nestas circunstâncias, o modelo Bosch1 descreve os valores do número de onda,  $\nu$ , correspondentes aos máximos de absorvância das bandas características da sonda solvatada, da seguinte forma,

$$\nu = P_1 + \frac{P_2 x_2^0}{x_1^0 + P_3 x_2^0} \quad (2.6)$$

onde  $P_1 = \nu_1$ ,  $P_2 = f_{2/1}(\nu_2 - \nu_1)$  e  $P_3 = f_{2/1}$ .

Para mecanismos de interacção mais complexos onde se considere a existência de uma terceira entidade numa mistura binária, é usado o modelo Bosch por nós designado de Bosch2. Este modelo é aplicável a sistemas onde são considerados os seguintes equilíbrios químicos,



onde  $S_{12}$  é a terceira entidade formada por interacção entre o solvente 1 e 2, e  $m$  é o número de entidades que rodeiam cada molécula da sonda solvatocrómica durante a

solvatação preferencial<sup>41</sup>. O parâmetro de solvatação preferencial,  $f_{12/1}$ , é definido de acordo com a seguinte expressão,

$$f_{12/1} = \frac{x_{12}^S \cdot \sqrt{(x_1^0)^m}}{x_1^S \cdot \sqrt{(x_2^0)^m}} = \frac{x_{12}^S / x_1^S}{\sqrt{(x_2^0 / x_1^0)^m}} \quad (2.8)$$

onde  $x_{12}^0$  e  $x_{12}^S$  são respectivamente, as fracções molares da terceira entidade no seio da solução e na esfera de solvatação da sonda. O modelo Bosch2 descreve os valores do número de onda da sonda solvatada da seguinte forma

$$\nu = P_1 + \frac{P_2 (x_2^0)^m + P_3 \sqrt{[x_1^0 x_2^0]^m}}{(x_1^0)^m + P_4 (x_2^0)^m + P_5 \sqrt{[x_1^0 x_2^0]^m}} \quad (2.9)$$

onde  $P_1$  e  $P_2$  são iguais aos descritos no modelo Bosch1,  $P_3 = f_{12/1}(\nu_{12} - \nu_1)$ ,  $P_4 = f_{2/1}$  e  $P_5 = f_{12/1}$ . Vejamos ainda que  $\nu_2 = P_2/P_4 + P_1$  e  $\nu_{12} = (P_3/P_5) + P_1$ .

Os modelos Bosch1 e Bosch2, foram aplicados computacionalmente aos resultados obtidos experimentalmente, utilizando o método de aproximações sucessivas, na determinação do coeficiente de regressão. Para cada sonda foi seleccionado o modelo Bosch1 ou Bosch2 de acordo com a sua qualidade estatística. Quando utilizado o modelo Bosch2, foi atribuído a  $m$  o valor de 1 ou 2 tendo sido escolhido o que permitiu obter o melhor ajuste com significado físico-químico.

De acordo com o modelo Bosch2, se  $f_{2/1} > 1$ , então a sonda é preferencialmente solvatada pelo LI em relação ao etanol. Por outro lado, se  $f_{12/1} < 2$ , então a sonda é preferencialmente solvatada pelo etanol face ao complexo 12 ( $S_1$ - $S_2$ ). Nas tabelas seguintes encontram-se as principais características dos modelos Bosch ajustados aos pontos experimentais das misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$  e  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}] + \text{etanol}$  na presença das diferentes sondas solvatocrómicas utilizadas, bem como o tipo de solvatação preferencial existente em cada sistema, de acordo com os modelos aplicados.

Nas tabelas 17 e 18 encontram-se os valores dos parâmetros e respectivas incertezas padrão associadas dos ajustes Bosch efectuados. Na tabela 19 são indicados os valores dos números de onda estimados do etanol,  $\nu_1$ , e do LI,  $\nu_2$ , e os parâmetros de solvatação preferencial  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  e  $f_{12/2}$  calculados. Na tabela 20 estão representados os valores dos  $\chi^2$  reduzidos, os coeficientes de determinação,  $R^2$ , dos ajustes Bosch efectuados e a ordem de solvatação preferencial observada.

**Tabela 17 - Valores dos parâmetros e respectivos erros associados (indicados entre parênteses) dos ajustes Bosch aplicados aos números de onda das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol quando na presença de diferentes sondas solvatocrômicas.**

| Sonda                      | Modelo           | $P_1$             | $P_2$           | $P_3$                         | $P_4$          | $P_5$                         |
|----------------------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|
| RB30                       | Bosch2 ( $m=2$ ) | 18,11<br>(0,12)   | 3601<br>(530)   | $7,12 \times 10^{-11}$<br>(0) | 985<br>(127)   | $1,50 \times 10^{-11}$<br>(0) |
| 4-Nitroanisole             | Bosch2 ( $m=1$ ) | 32,843<br>(0,027) | -2,11<br>(0,58) | -2,08<br>(0,40)               | 4,03<br>(0,94) | 0,84<br>(0,60)                |
| 4-Nitrofenol               | Bosch2 ( $m=1$ ) | 32,05<br>(0)      | 0,99<br>(0,16)  | -1,59<br>(0,18)               | 2,41<br>(0,53) | $1,50 \times 10^{-11}$<br>(0) |
| N,N-Dimetil-4-Nitroanilina | Bosch2 ( $m=1$ ) | 25,869<br>(0,017) | -8,6<br>(1,5)   | -2,35<br>(0,37)               | 10,1<br>(1,7)  | 0,64<br>(0,41)                |
| 4-Nitroanilina             | Bosch2 ( $m=1$ ) | 26,883<br>(0,025) | 3,77<br>(0,31)  | -2,52<br>(0,28)               | 6,97<br>(0,85) | 0,2<br>(0)                    |



**Tabela 18 - Valores dos parâmetros e respectivos erros associados (indicados entre parênteses) dos ajustes Bosch aplicados aos números de onda das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol quando na presença de diferentes sondas solvatocrômicas.**

| Sonda                      | Modelo           | $P_1$             | $P_2$            | $P_3$           | $P_4$          | $P_5$          |
|----------------------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------|
| RB30                       | Bosch2 ( $m=2$ ) | 18,048<br>(0,091) | 28,3<br>(7,3)    | 40,7<br>(6,1)   | 17,8<br>(3,9)  | 8,6<br>(2,3)   |
| 4-Nitroanisole             | Bosch1           | 32,845<br>(0,019) | -22,7<br>(2,0)   | 28,0<br>(2,1)   | -<br>-         | -<br>-         |
| 4-Nitrofenol               | Bosch2 ( $m=1$ ) | 32,044<br>(0,029) | 0,497<br>(0,055) | -1,55<br>(0,26) | 1,90<br>(0,29) | 0,16<br>(0,42) |
| N,N-Dimetil-4-Nitroanilina | Bosch1           | 25,871<br>(0,018) | -36,1<br>(2,5)   | 37,7<br>(2,2)   | -<br>-         | -<br>-         |
| 4-Nitroanilina             | Bosch2 ( $m=1$ ) | 26,882<br>(0,020) | 2,15<br>(0,17)   | -2,45<br>(0,21) | 7,89<br>(0,91) | 0<br>(0)       |

**Tabela 19 - Números de onda estimados do etanol,  $\nu_1$ , e do LI,  $\nu_2$ , e parâmetros de solvatação preferencial  $f_{2/1}$ ,  $f_{12/1}$  e  $f_{12/2}$ .**

| Sonda                                   |                            | $\nu_1$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\nu_2$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\nu_{12}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $f_{2/1}$ | $f_{12/1}$             | $f_{12/2}$             |
|---|----------------------------|--|--|---|-----------|------------------------|------------------------|
| [N <sub>4111</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] | RB30                       | 18,11  | 21,77  | 22,86   | 985,25    | $1,50 \times 10^{-11}$ | $1,52 \times 10^{-14}$ |
|   | 4-Nitroanisole             | 32,84  | 32,32  | 30,36   | 4,03      | $8,36 \times 10^{-1}$  | $2,07 \times 10^{-1}$  |
|   | 4-Nitrofenol               | 32,05  | 32,47  | $-1,06 \times 10^{11}$                          | 2,406     | $1,50 \times 10^{-11}$ | $6,23 \times 10^{-12}$ |
|   | N,N-Dimetil-4-Nitroanilina | 25,87  | 25,02  | 22,23   | 10,09     | $6,44 \times 10^{-1}$  | $6,38 \times 10^{-2}$  |
|   | 4-Nitroanilina             | 26,88  | 27,42  | 14,28   | 6,97      | $2,00 \times 10^{-1}$  | $2,87 \times 10^{-2}$  |
| [N <sub>4441</sub> ][Tf <sub>2</sub> N] | RB30                       | 18,05  | 19,64  | 22,75   | 17,82     | 8,65                   | $4,86 \times 10^{-1}$  |
|   | 4-Nitroanisole             | 32,85  | -  | -   | -         | -                      | -                      |
|   | 4-Nitrofenol               | 32,04  | 32,31  | 22,30   | 1,90      | $1,59 \times 10^{-1}$  | $8,35 \times 10^{-2}$  |
|   | N,N-Dimetil-4-Nitroanilina | 25,87  | -  | -   | -         | -                      | -                      |
|   | 4-Nitroanilina             | 26,88  | 27,16  | $-2,45 \times 10^4$                             | 7,89      | $1,00 \times 10^{-4}$  | $1,27 \times 10^{-5}$  |

**Tabela 20 - Valores dos  $\chi^2$  reduzidos e dos coeficientes de determinação,  $R^2$ , dos ajustes Bosch aos valores dos números de onda correspondente ao máximo de absorvância das sondas utilizadas em função de  $x_2$ . Ordem de solvatação preferencial de acordo com o modelo aplicado.**

| Sonda  | $\chi^2_{Reduzido}$   | $R^2_{Ajustado}$ | Solvatação da Sonda |
|--|-----------------------|------------------|---------------------|
| <i><math>[N_{4111}][Tf_2N] + etanol</math></i> |                       |                  |                     |
| RB30   | $2,25 \times 10^{-2}$ | 0,986            | LI>EtOH>Complexo12  |
| 4-Nitroanisole                                 | $8,15 \times 10^{-4}$ | 0,979            | LI>EtOH>Complexo12  |
| 4-Nitrofenol                                   | $5,22 \times 10^{-3}$ | 0,885            | LI>EtOH>Complexo12  |
| N,N-Dimetil-4-Nitroanilina                     | $2,95 \times 10^{-4}$ | 0,996            | LI>EtOH>Complexo12  |
| 4-Nitroanilina                                 | $6,86 \times 10^{-4}$ | 0,990            | LI>EtOH>Complexo12  |
| <i><math>[N_{4441}][Tf_2N] + etanol</math></i> |                       |                  |                     |
| RB30   | $1,06 \times 10^{-2}$ | 0,985            | LI>Complexo12>EtOH  |
| 4-Nitroanisole                                 | $3,85 \times 10^{-4}$ | 0,994            | -                   |
| 4-Nitrofenol                                   | $8,66 \times 10^{-4}$ | 0,981            | LI>EtOH>Complexo12  |
| N,N-Dimetil-4-Nitroanilina                     | $3,27 \times 10^{-4}$ | 0,996            | -                   |
| 4-Nitroanilina                                 | $4,21 \times 10^{-4}$ | 0,991            | LI>EtOH>Complexo12  |

Como podemos observar, em qualquer um dos sistemas em estudo, e para qualquer sonda, é dominante a solvatação preferencial da mesma por parte do LI. No caso das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N] + etanol$ , na presença de 4-nitroanisole e N,N-dimetil-4-nitroanilina, o melhor ajuste foi determinado por aplicação do modelo Bosch1, que não contempla a formação do complexo 12 e como tal não possui os parâmetros  $P_4$  e  $P_5$ . Nestes casos, não foi possível concluir quanto à solvatação preferencial da sonda.

Os resultados obtidos com os modelos estão em concordância com as observações feitas anteriormente na análise dos gráficos de  $SP$  vs  $x_2$ . Verificou-se, de um modo geral, que o modelo Bosch2 se ajusta melhor aos pontos obtidos experimentalmente. Este factor veio suportar a ideia de que de facto nestes sistemas deverá ocorrer a formação de uma terceira entidade resultante da interacção entre o I e o etanol, formulada anteriormente, tanto na análise das propriedades macroscópicas como microscópicas dos sistemas.

#### 4. Conclusão

No presente trabalho, foi feita a caracterização de propriedades macro e microscópicas de misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol,  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol e  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol, a diferentes concentrações e temperaturas. Verificou-se, através da medição da densidade do  $[N_{4111}][Tf_2N]$  puro a diferentes temperaturas, a qualidade dos procedimentos adoptados por comparação dos resultados obtidos com os valores da literatura. Tanto quanto foi possível observar, a densidade dos sistemas em estudo, varia na ordem:  $[Colina][Tf_2N]$  + etanol >  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol >  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol. Como seria de esperar, a densidade é superior em compostos com maior capacidade de formação de pontes de hidrogénio com o solvente molecular. Comparando o  $[N_{4111}][Tf_2N]$  com o  $[N_{4441}][Tf_2N]$ , verificamos que, devido ao maior impedimento estereoquímico, a interacção entre o azoto central do catião e os electrões dos átomos de oxigénio do etanol deverá ser mais difícil no  $[N_{4441}]^+$  do que no  $[N_{4111}]^+$ . Este factor deverá ser determinante para a maior densidade do sistema  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol relativamente ao sistema  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol.

Através dos valores de densidade e velocidade de som, foram calculadas propriedades macroscópicas derivadas que permitiram aferir quanto à existência de diferentes padrões estruturais em diferentes gamas de concentração. Verificou-se para os sistemas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol e  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol que, a concentrações elevadas de LI, deverá haver dissociação dos pares de iões dos LIs e ruptura da sua malha iónica. A baixas concentrações de LI, deverão ocorrer interacções específicas entre o LI e o etanol, difíceis de quebrar e que contribuem para o maior empacotamento da estrutura. A determinação de propriedades derivadas a diluição infinita veio confirmar o carácter associativo da interacção LI-etanol, quando o LI se encontra unicamente rodeado por moléculas de solvente molecular.

A qualidade dos procedimentos adoptados no estudo das propriedades microscópicas dos sistemas, foi confirmada pela concordância observada entre os valores dos parâmetros solvatocrómicos do etanol puro, determinados experimentalmente e referenciados na literatura consultada. Em termos de

propriedades microscópicas, à semelhança do que acontece com as propriedades macroscópicas, foram observados diferentes regimes indicativos da formação de diferentes entidades estruturais em solução, a diferentes gamas de concentração. Verificou-se que, quando adicionadas pequenas quantidades de  $[N_{4111}][Tf_2N]$  ou  $[N_{4441}][Tf_2N]$  ao etanol puro, os valores de  $E_T^N$ ,  $\alpha$ , e  $\pi^*$  do sistema aumentam, enquanto que os valores de  $\beta$  decrescem. Este comportamento descreve o aumento da polaridade, acidez e dipolaridade/polarizabilidade e diminuição da basicidade dos sistemas, quando adicionadas pequenas quantidades de LI ao etanol puro. A observação de mínimos nos gráficos de  $V_m^E$  vs  $x_2$ , correspondentes aos máximos observados nas propriedades de mistura de  $\pi^*$  e de  $\alpha$ , consolidam a hipótese de ocorrer a formação de diferentes estruturas em solução em gamas de concentração semelhantes.

A análise dos parâmetros solvatocrômicos em função da composição permitiram igualmente verificar a ocorrência de solvatação preferencial das sondas moleculares utilizadas por parte do LI ou de uma terceira entidade formada por interacção entre o LI e o etanol. Os modelos de Bosch e Rosés aplicados, estão em concordância com esta afirmação e suportam a hipótese de ocorrer solvatação preferencial das sondas pelo LI face ao etanol.

## 5. Trabalho Futuro

Actualmente, a caracterização de propriedades físico-químicas e respectivo estudo das interacções moleculares a diferentes temperaturas em misturas LI-solvente molecular, é ainda escasso, pelo que o desenvolvimento do trabalho futuro poderia incidir em várias vertentes.

Começando pelos sistemas estudados, seria interessante alargar a gama de temperaturas, nomeadamente a valores mais elevados, de modo a ser possível um estudo aprofundado das misturas contendo  $[Colina][Tf_2N]$ . Para um maior aprofundamento das propriedades derivadas, seria igualmente conveniente fazer um maior número de medições da densidade, velocidade de som e parâmetros solvatocrômicos nas gamas extremas de concentração.

Seria também relevante utilizar os mesmos líquidos iônicos fazendo variar o álcool utilizado. Neste caso, poderia ser estudada a influência do aumento da cadeia carbonada do solvente molecular nas diferentes propriedades em estudo.

Por outro lado, poderíamos manter o etanol como solvente molecular e variar o anião dos líquidos iônicos já utilizados. Esta alteração forneceria informações quanto à influência da parte aniônica do LI nas diferentes propriedades do sistema, nomeadamente a nível da basicidade ( $\beta$ ) bem como sobre a natureza das interações anião-solvente molecular.

Finalmente, a análise de outras propriedades complementares como por exemplo entalpias de solução a diluição infinita e viscosidades seriam de grande utilidade.

## Bibliografia

1. Earle, Martyn J.; Seddon Kenneth R.; *Pure Appl. Chem.*, 72, 7, 1391–1398, 2000
2. Endres, F.; Abedin, S. Z.; *Chem. Phys. Chem.*, 8, 2101–2116, 2006
3. Marsh, K.N.; Boxall, J.A.; Lichtenthaler, R.; *Fluid Phase Equilibria*, 219, 93–98, 2004
4. Heintz, Andreas; *J. Chem. Thermodynamics*, 37, 525-535, 2005
5. Castro, Carlos, *Ionic Liquids and Nanomaterials. Fundamental Tools for Chemistry Redesigning?*, Termo 2008, 7-10 de Setembro de 2008, Jaca, Espanha
6. Endres, F.; Bukowski, M.; Hempelmann, R.; Natter, H.; *Angew. Chem. Int.*, 42, 3428–3430, 2003
7. Koel, Mihkel; *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, 1<sup>st</sup> Ed., CRC Press, 2009
8. Wasserscheid, Peter; Weldon, Tom; *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 1, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley – VCH, 2008
9. Seddon, Kenneth.R; Stark, Annegret; Torres, María-José; *Pure Appl. Chem.*, 72, 2275 – 2287, 2000
10. Weingartner, Hermann; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 654 – 670, 2008
11. Castner Jr., Edward W.; Wishart, James F.; *J. Chem. Phys.*, 132, 120901 - 120909, 2010
12. Holbrey, J.D.; Seddon, K.R.; *Clean Products and Processes*, 1, 223–236, 1999
13. Fitzwater, G.; Geissler, W.; Moulton, R.; Plechkova, N.V.; Robertson, A.; Seddon, K.R.; Swindall, J.; Wan Joo, K.; *Ionic Liquids: Sources of Innovation*, Report Q002, QUILL, 2005, Belfast
14. Domańska, U.; *Thermochimica Acta*, 448, 19–30, 2006
15. Yu, Hong; Wu, You-Ting; Jiang, Ying-Ying; Zhou, Zheng; Zhang, Zhi-Bing; *New J. Chem.*, 33, 2385 – 2390, 2009
16. O'Mahory, Aoife M; Silvester, Debbie S.; Aldous, Leigh; Hardacre, Chistopher; Compton, Richard G.; *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2884-2891, 2008
17. Chiappe, Cinzia; Pieraccini, Daniela; *J. Phys. Org. Chem.*, 18, 275–297, 2005
18. Jacquemin, J.; Husson, P.; Padua, A. A. H.; Majer, V.; *Green Chem.*, 8, 172-180, 2006

19. Pádua, Agílio A. H.; Costa Gomes, Margarida F.; Lopes, José N. A. C.; *Acc. Chem. Res.*, 40, 1087-1096, 2007
20. Arce, Alberto; Rodil, Eva; Soto, Ana; *J. Chem. Sol.*, 35, 63-78, 2006
21. Wang, Silu; Jacquemin, Johan; Husson, Pascale; Hardacre, Christopher; Costa Gomes, Margarida F.; *J. Chem. Thermodynamics*, 41, 1206–1214, 2009
22. Wandschneider, Anna; Lehmann, Jochen K.; Heintz, Andreas; *J. Chem. Engineering Data*, 53, 596-599, 2008
23. Gao, Haiyan; Qi, Feng; Wang, Haijun; *J. Chem. Thermo.*, 41, 888-892, 2009
24. Goldon, Andrzej; Karolina, Dabrowska; Hofman Tadeusz; *J. Chem. Eng. Data*, 52, 1830-1837, 2007
25. Ueno, Kazuhide; Tokuda, Hiroyuki; Watanabe, Masayoshi; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 1649–1658, 2010
26. Barbas, Maria João A.; Dias, Florbela A.; Mendonça, Ângela F. S. S.; Lampreia, Isabel M. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 4858 - 4863, 2000
27. Lampreia, Isabel M. S.; Dias, Florbela A.; Barbas, Maria João A.; Mendonça, Ângela F. S. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 1419 – 1425, 2003
28. Reis, João Carlos; Blandamer, Michael J.; Davis, Michael I.; Douhéret, Gérard; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 1465 - 1470, 2001
29. Lara, J.; Desnoyers, J. E.; *J. Solution Chem.*, 10, 465 - 478, 1981
30. Reichardt, Christian; *Chem. Rev.*, 94, 2319 – 2358, 1994
31. Reichardt, Christian; *Green Chem.*, 7, 339 – 351, 2005
32. Crowhurst, Lorna; Mawdsley, Philip R.; Perez-Arlandis Juan M.; Salter, Paul A.; Weldon, Tom; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2790-2794, 2003
33. Khodadadi-Moghaddam, Mohammad; Habibi-Yangjeh, Aziz; Gholami, Mohammad Reza; *Monatsh Chem*, 140, 329 – 334, 2009
34. Mancini, P. M.; Fortunato, G. G.; Adam, C. G.; Vottero, L. R.; *J. Phys. Org. Chem.*, 21, 87–95, 2008
35. Harifi-Mood, Ali Reza; Habibi-Yangjeh, Aziz; Gholami, Mohammed Reza; *J. Phys. Chem. B*, 110, 7073 - 7078, 2006
36. Mellein, Berlyn R.; Aki, Sudhir N. V. K.; Ladewski, Rebecca L.; Brennecke, Joan F.; *J. Phys. Chem. B*, 111, 131 - 138, 2007



37. Taft, R. W.; Kamlet, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 98 (10), 2886-2894, 1976
38. Taft, R. W.; Kamlet, M. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; 98 (2), 377-383, 1976
39. Taft, R. W.; Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 70 (18), 6027-6038, 1977
40. Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J. L.; Notario, R.; *J. Phys. Chem.*, 98, 5807-5816, 1994
41. Salari, Hadi; Khodadadi-Moghaddam, Mohammad; Harifi-Mood, Ali Reza; Gholami, Mohammad Reza; *J. Phys. Chem. B*, 114, 9586 – 9593, 2010
42. Wyatt, Victor T.; Bush, David; Lu, Jie; Hallett, Jason P.; Liotta, Charles L.; Eckert, Charles A.; *J. of Supercritical Fluids*, 36, 16 – 22, 2005
43. Trivedi, Shruti; Sarkar, Abhra; Pandey, Siddharth; *Chemical Engineering Journal*, 147, 36–42, 2009
44. Rosés, Martin; “Interacciones soluto-disolvente y disolvente-disolvente en disolventes mixtos - Parametros solvatocromicos” Universidade de Barcelona, 1993
45. Sarkar, Abhra; Pandey, Siddharth; *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2051-2055, 2006
46. Silva, Priscilla L.; Trassi, Marco A. S.; Martins, Clarissa T.; El Seoud, Omar A.; *J. Phys. Chem. B*, 113, 9512–9519, 2009
47. Martinho Simões, José A.; *et al*; *Guia do Laboratório de Química e Bioquímica*, Lisboa, Lidel, 2000
48. Wilhoit, Zwolinski; *J. Phys. Chem. Ref. Data*; 2, suppl. 1, 1973
49. Manual do utilizador do densímetro/velocímetro *Anton Paar DSA 5000 M*
50. Lampreia, Isabel M. S.; Nieto de Castro, Carlos; *A New Reliable Calibration Method for Vibrating Tube Densimeters in Wide Ranges of Temperature and Pressure*, submetido ao *J. Chem. Thermodyn.*, 2010
51. Zafarani-Moattar, Mohammed Taghi; Tohidifar, Nastaran; *J. Chem. Eng. Data*, 53, 785–793, 2008
52. Tada, Erika B.; Silva, Priscilla L.; El Seoud, Omar A.; *J. Phys. Org. Chem.*, 16, 691 – 699, 2003
53. Lee, Jong-Min; Ruckes, Sebastian; Prausnitz, John M.; *J. Phys. Chem. B*, 112, 1473 - 1476, 2008

54. Gomes de Azevedo, R.; Szydlowski, J.; Pires, P. F.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Rebelo, L. P. N.; *J. Chem. Thermodynamics*, 36, 211–222, 2004
55. Van Doorslaer, Charlie; Wahlen, Joos; Mertens, Pascal G. N.; Thijs, Ben; Nockemann, Peter; Binnemans, Koen; De Vos, Dirk E.; *ChemSusChem*, 1, 997 – 1005, 2008
56. Sibiya, P. N.; Deenadayalu, N.; *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 1041–1045, 2008
57. Li, Yan; Ye, Hong; Zeng, Pingli; Qi, Feng; *J. Solution Chem.*, 39, 219–230, 2010
58. Zafarani-Moattar, Mohammed Taghi; Shekaari, Hemayat; *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1694-1699, 2005
59. Pereiro, A.B.; Rodríguez, A.; *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 978–989, 2007
60. Zhou, Qing; Song, Yuting; Yu, Yinghao; He, Hongyan; Zhang, Suojian; *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1105–1108, 2010
61. Abareshi, Maryam; Goharshadi, Elaheh K.; Zebarjad, S. Mojtaba; *Journal of Molecular Liquids*, 149, 66–73, 2009
62. Domanska, U.; Pobudkowska, A.; Wisniewska, A.; *Journal of Solution Chemistry*, 35, 3, 2006
63. Gómez, Elena; González, Begona; Calvar, Noelia; Tojo, Emilia; Domínguez, Ángeles; *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2096-2102, 2006
64. Zafarani-Moattar, Mohammed Taghi; Shekaari, Hemayat; *J. Chem. Thermodynamics*, 37, 1029–1035, 2005
65. Paulechka, Yauheni U.; Kabo, Andrey G.; Blokhin, Andrey V.; Kabo, Gennady J.; Shevelyova, Marina P.; *J. Chem. Eng. Data*, 55, 2719–2724, 2010
66. Lampreia, Isabel M. S.; Dias, Florbela A.; Mendonça, Ângela F. S. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4869–4874, 2003
67. Taft, R. W.; Kamlet, Mortimer J.; *J. Org. Chem.*, 48, 2877-2887, 1983
68. Tokuda, Hiroyuki; Tsuzuki, Seiji; Susan, Md. Abu Bin Hasan; Hayamizu, Kikuko; Watanabe, Masayoshi; *J. Phys. Chem. B*, 110, 19593-19600, 2006
69. Harifi-Mood, Ali Reza; Habibi-Yangjeh, Aziz; Gholami, Mohammed Reza; *Monatsh Chem*, 140, 329–334, 2009
70. Rosés, Marti; Rafols, Clara; Ortega, Josk; Bosch, Elisabeth; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1607–1615, 1995

- Nieto de Castro, Carlos, *Measurement of Ionic Liquids Properties. Dream or Nightmare?*, ECTP2008, 3 de Setembro de 2008, Pau, França
- Mendonça, Ângela F. S. S.; Dias, Florbela A.; Lampreia, Isabel M. S.; *J Solution Chem*, 36, 13–26, 2007
- Oswal, S. L.; Ghael, N. Y.; Prajapati, K. D.; *Thermochimica Acta*, 419, 59–65, 2004
- Kemell, Marianna; Piriälä, Päivi; *Journal of Solution Chemistry*, 29, No. 1, 87 –99, 2000
- Pinheiro, Lúcia M. V.; Ventura, Maria Cristina M. M.; Moita, Maria Luísa C. J.; *Journal of Molecular Liquids*, 154, 102-110, 2010
- Maitra, Angshuman; Bagchi, Sanjib; *Journal of Molecular Liquids*, 137, 131–137, 2008
- Chatterjee, Prasanta; Bagchi, Sanjib; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (10), 1785-1789, 1990
- Lampreia, Isabel M. S.; Santos, Ângela F. S.; *J. Solution Chem.*, 39, 808-819, 2010
- Nieto de Castro, C.A.; *Journal of Molecular Liquids*, 156, 10–17, 2010
- Lopes, José N. A. Canongia; Pádua, Agílio A. H.; *J. Phys. Chem. B*, 110, 3330-3335, 2006
- Deetlefs, Maggel; Hardacre, Christopher; Nieuwenhuyzen, Mark; Padua, Agílio A. H.; Sheppard, Oonagh; Soper, Alan K.; *J. Phys. Chem. B*, 110, 12055-12061, 2006
- Pensado, A. S.; Comunas, M. J. P.; Fernández J.; *Tribol Lett*, 31, 107–118, 2008
- Anthony, Jennifer L.; Anderson, Jessica L.; Maginn, Edward J.; Brennecke, Joan F.; *J. Phys. Chem. B*, 109, 6366-6374, 2005
- Hardacre, Christopher; Holbrey, John D.; Nieuwenhuyzen, Mark; Youngs, Tristan G. A.; *Acc. Chem. Res.*, 40, 1146-1155, 2007
- Levine, Ira N.; *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, 1995
- Atkins, P. W.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*, 6<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press, 2001



## *Anexos*

## Anexo A – Propriedades Macroscópicas

**Tabela A 1 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 789,440                      | 1160,42                  |
| 0,010 | 819,099                      | 1160,36                  |
| 0,020 | 846,049                      | 1158,49                  |
| 0,030 | 871,297                      | 1158,20                  |
| 0,039 | 892,458                      | 1157,24                  |
| 0,050 | 915,832                      | -                        |
| 0,060 | 936,649                      | 1157,47                  |
| 0,070 | 955,466                      | 1158,02                  |
| 0,080 | 973,551                      | 1158,07                  |
| 0,100 | 1006,501                     | -                        |
| 0,120 | 1037,449                     | 1163,43                  |
| 0,149 | 1072,056                     | 1166,72                  |
| 0,200 | 1126,370                     | -                        |
| 0,250 | 1168,294                     | 1181,92                  |
| 0,300 | 1202,815                     | -                        |
| 0,350 | 1231,301                     | 1195,14                  |
| 0,400 | 1255,965                     | -                        |
| 0,500 | 1295,134                     | 1210,49                  |
| 0,590 | 1322,570                     | 1218,07                  |
| 0,700 | 1348,933                     | 1225,34                  |
| 0,801 | 1368,578                     | 1230,98                  |
| 0,899 | 1384,353                     | 1235,35                  |
| 0,940 | 1389,773                     | 1237,46                  |
| 1     | 1398,177                     | 1239,52                  |

**Tabela A 2 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 785,136                      | 1143,34                  |
| 0,010 | 814,763                      | 1143,48                  |
| 0,020 | 841,652                      | 1142,24                  |
| 0,030 | 866,648                      | 1142,13                  |
| 0,039 | 887,987                      | 1141,68                  |
| 0,050 | 911,358                      | -                        |
| 0,060 | 931,886                      | 1142,11                  |
| 0,070 | 951,158                      | 1142,79                  |
| 0,080 | 968,978                      | 1143,55                  |
| 0,100 | 1002,000                     | -                        |
| 0,120 | 1030,622                     | 1148,95                  |
| 0,149 | 1067,402                     | 1152,81                  |
| 0,200 | 1121,778                     | -                        |
| 0,250 | 1163,528                     | 1169,21                  |
| 0,300 | 1198,150                     | -                        |
| 0,350 | 1226,600                     | 1183,12                  |
| 0,400 | 1251,292                     | -                        |
| 0,500 | 1290,481                     | 1199,24                  |
| 0,590 | 1317,939                     | 1206,91                  |
| 0,700 | 1344,329                     | 1214,56                  |
| 0,801 | 1364,005                     | 1220,21                  |
| 0,899 | 1379,774                     | 1224,61                  |
| 0,940 | 1385,179                     | 1226,81                  |
| 1     | 1393,607                     | 1228,93                  |

**Tabela A 3 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 30 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 780,811                      | 1126,12                  |
| 0,010 | 810,352                      | 1126,79                  |
| 0,020 | 837,247                      | 1125,93                  |
| 0,030 | 862,186                      | 1126,14                  |
| 0,039 | 883,512                      | 1125,99                  |
| 0,050 | 906,863                      | -                        |
| 0,060 | 927,320                      | 1126,98                  |
| 0,070 | 946,650                      | 1127,99                  |
| 0,080 | 966,195                      | 1129,76                  |
| 0,100 | 997,340                      | -                        |
| 0,120 | 1025,945                     | 1134,60                  |
| 0,149 | 1062,720                     | 1139,55                  |
| 0,200 | 1117,159                     | -                        |
| 0,250 | 1158,892                     | 1156,64                  |
| 0,300 | 1193,516                     | -                        |
| 0,350 | 1221,887                     | 1171,27                  |
| 0,400 | 1246,721                     | -                        |
| 0,500 | 1285,817                     | 1187,94                  |
| 0,590 | 1313,328                     | 1195,79                  |
| 0,700 | 1339,769                     | 1203,69                  |
| 0,801 | 1359,434                     | 1209,51                  |
| 0,899 | 1375,233                     | 1213,98                  |
| 0,940 | 1380,667                     | 1216,14                  |
| 1     | 1389,165                     | 1218,29                  |



**Tabela A 4 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 35 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 776,418                      | 1108,92                  |
| 0,010 | 805,951                      | 1110,13                  |
| 0,020 | 832,832                      | 1109,95                  |
| 0,030 | 857,736                      | 1110,45                  |
| 0,039 | 879,024                      | 1110,52                  |
| 0,050 | 902,366                      | -                        |
| 0,060 | 922,790                      | 1112,23                  |
| 0,070 | 941,803                      | 1113,2                   |
| 0,080 | 959,722                      | 1114,48                  |
| 0,100 | 992,769                      | -                        |
| 0,120 | 1021,309                     | 1116,97                  |
| 0,149 | 1058,008                     | 1126,18                  |
| 0,200 | 1112,518                     | -                        |
| 0,250 | 1154,224                     | 1144,44                  |
| 0,300 | 1188,873                     | -                        |
| 0,350 | 1217,255                     | 1159,60                  |
| 0,400 | 1242,125                     | 1166,41                  |
| 0,500 | 1281,193                     | 1176,68                  |
| 0,590 | 1308,720                     | 1184,96                  |
| 0,700 | 1335,235                     | 1193,08                  |
| 0,801 | 1354,926                     | 1198,97                  |
| 0,899 | 1370,746                     | 1203,74                  |
| 0,940 | 1376,186                     | 1205,91                  |
| 1     | 1384,692                     | 1208,12                  |

**Tabela A 5 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 20 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 789,440                      | 1160,42                  |
| 0,015 | 833,395                      | 1163,36                  |
| 0,030 | 870,656                      | 1165,68                  |
| 0,040 | 893,052                      | 1167,97                  |
| 0,050 | 914,251                      | 1170,71                  |
| 0,070 | 948,744                      | 1175,56                  |
| 0,092 | 982,205                      | 1181,84                  |
| 0,139 | 1036,084                     | 1194,25                  |
| 0,188 | 1078,088                     | 1205,74                  |
| 0,281 | 1132,519                     | 1224,12                  |
| 0,399 | 1176,740                     | 1241,43                  |
| 0,600 | 1221,714                     | 1262,27                  |
| 0,799 | 1248,174                     | 1277,35                  |
| 0,877 | 1255,898                     | 1282,66                  |
| 0,929 | 1259,760                     | 1285,769                 |
| 0,936 | 1261,627                     | 1286,78                  |
| 1     | 1266,204                     | 1291,66                  |

**Tabela A 6 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 785,136                      | 1143,34                  |
| 0,015 | 829,093                      | 1146,84                  |
| 0,030 | 866,272                      | 1149,68                  |
| 0,040 | 888,811                      | 1152,28                  |
| 0,050 | 910,056                      | 1154,95                  |
| 0,070 | 944,213                      | 1160,24                  |
| 0,092 | 977,623                      | 1166,71                  |
| 0,139 | 1031,822                     | 1179,81                  |
| 0,188 | 1073,814                     | 1191,97                  |
| 0,281 | 1128,032                     | 1210,36                  |
| 0,399 | 1172,333                     | 1227,81                  |
| 0,600 | 1217,450                     | 1249,01                  |
| 0,799 | 1243,770                     | 1263,17                  |
| 0,877 | 1251,567                     | 1268,10                  |
| 0,929 | 1257,368                     | 1272,24                  |
| 0,936 | 1256,882                     | 1271,88                  |
| 1     | 1261,951                     | 1276,01                  |

**Tabela A 7 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 30 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 780,811                      | 1126,12                  |
| 0,015 | 824,752                      | 1130,42                  |
| 0,030 | 861,868                      | 1133,58                  |
| 0,040 | 884,426                      | 1136,51                  |
| 0,050 | 905,388                      | 1139,29                  |
| 0,070 | 939,897                      | 1145,09                  |
| 0,092 | 972,764                      | 1151,58                  |
| 0,139 | 1027,303                     | 1165,40                  |
| 0,188 | 1068,810                     | 1177,42                  |
| 0,281 | 1123,377                     | 1196,29                  |
| 0,399 | 1168,101                     | 1214,38                  |
| 0,600 | 1212,800                     | 1235,16                  |
| 0,799 | 1239,378                     | 1249,40                  |
| 0,877 | 1247,272                     | 1254,18                  |
| 0,929 | 1253,260                     | 1258,38                  |
| 0,936 | 1252,725                     | 1257,50                  |
| 1     | 1257,718                     | 1261,14                  |

**Tabela A 8 - Densidades e velocidades de som das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 35 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 776,418                      | 1108,92                  |
| 0,015 | 820,382                      | 1114,06                  |
| 0,030 | 857,285                      | 1117,74                  |
| 0,040 | 879,998                      | 1120,90                  |
| 0,050 | 899,701                      | 1123,46                  |
| 0,070 | 934,958                      | 1129,92                  |
| 0,092 | 967,965                      | 1136,72                  |
| 0,139 | 1023,103                     | 1151,20                  |
| 0,188 | 1064,047                     | 1163,26                  |
| 0,281 | 1118,918                     | 1182,72                  |
| 0,399 | 1163,053                     | 1200,77                  |
| 0,600 | 1208,300                     | 1221,88                  |
| 0,799 | 1235,098                     | 1236,20                  |
| 0,877 | 1242,994                     | 1240,97                  |
| 0,929 | 1247,414                     | 1244,13                  |
| 0,936 | 1248,464                     | 1244,10                  |
| 1     | 1253,492                     | 1247,46                  |

**Tabela A 9 - Densidades e velocidades de som das misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 20 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 789,440                      | 1160,42                  |
| 0,040 | 907,276                      | 1162,38                  |
| 0,100 | 1037,434                     | 1172,11                  |
| 0,199 | 1179,289                     | 1196,01                  |
| 0,295 | 1274,180                     | 1221,75                  |

**Tabela A 10 - Densidades e velocidades de som das misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 785,136                      | 1143,34                  |
| 0,040 | 899,610                      | 1145,89                  |
| 0,100 | 1028,536                     | 1156,64                  |
| 0,199 | 1173,120                     | 1183,15                  |
| 0,295 | 1265,125                     | 1207,63                  |

**Tabela A 11 - Densidades e velocidades de som das misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 30 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 780,811                      | 1126,12                  |
| 0,040 | 893,911                      | 1130,27                  |
| 0,100 | 1023,402                     | 1142,48                  |
| 0,199 | 1166,488                     | 1170,03                  |
| 0,295 | 1258,905                     | 1195,32                  |

**Tabela A 12 - Densidades e velocidades de som das misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 35 °C.**

| $x_2$ | $\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> ) | $u$ (m·s <sup>-1</sup> ) |
|-------|------------------------------|--------------------------|
| 0     | 776,418                      | 1108,92                  |
| 0,040 | 888,180                      | 1114,95                  |
| 0,100 | 1016,316                     | 1128,24                  |
| 0,199 | 1159,949                     | 1157,21                  |
| 0,295 | 1252,702                     | 1183,53                  |

## Anexo B – Propriedades Microscópicas

**Tabela B 1 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do RB 30 e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 552,33                         | 18,11   | 0,50             | 0,02         |
| 0,010 | 537,08                         | 18,62   | 0,50             | 0,02         |
| 0,020 | 530,10                         | 18,86   | 0,55             | 0,02         |
| 0,030 | 503,83                         | 19,85   | 0,50             | 0,02         |
| 0,039 | 488,33                         | 20,48   | 0,50             | 0,02         |
| 0,050 | 505,00                         | 19,80   | 0,50             | 0,02         |
| 0,060 | 470,45                         | 21,26   | 0,83             | 0,04         |
| 0,100 | 479,60                         | 20,85   | 1,29             | 0,06         |
| 0,120 | 465,07                         | 21,50   | 0,50             | 0,02         |
| 0,149 | 460,30                         | 21,72   | 0,50             | 0,02         |
| 0,200 | 466,90                         | 21,42   | 1,64             | 0,08         |
| 0,250 | 460,57                         | 21,71   | 0,67             | 0,03         |
| 0,300 | 459,63                         | 21,76   | 0,85             | 0,04         |
| 0,350 | 460,50                         | 21,72   | 0,50             | 0,02         |
| 0,400 | 463,72                         | 21,56   | 1,73             | 0,08         |
| 0,500 | 460,83                         | 21,70   | 0,52             | 0,02         |
| 0,590 | 461,10                         | 21,69   | 0,50             | 0,02         |
| 0,700 | 461,31                         | 21,68   | 0,53             | 0,02         |
| 0,801 | 457,67                         | 21,85   | 0,52             | 0,02         |
| 0,899 | 453,80                         | 22,04   | 0,50             | 0,02         |
| 1     | 460,56                         | 21,71   | 1,55             | 0,07         |



**Tabela B 2 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanisole e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 304,50                         | 32,84   | 0,50             | 0,05         |
| 0,010 | 306,50                         | 32,63   | 0,50             | 0,05         |
| 0,020 | 307,00                         | 32,57   | 0,50             | 0,05         |
| 0,030 | 307,50                         | 32,52   | 0,50             | 0,05         |
| 0,039 | 308,00                         | 32,47   | 0,50             | 0,05         |
| 0,050 | 308,50                         | 32,41   | 0,50             | 0,05         |
| 0,060 | 308,50                         | 32,41   | 0,50             | 0,05         |
| 0,100 | 309,90                         | 32,27   | 0,50             | 0,05         |
| 0,120 | 309,67                         | 32,29   | 0,50             | 0,05         |
| 0,149 | 310,50                         | 32,21   | 0,50             | 0,05         |
| 0,200 | 310,50                         | 32,21   | 0,50             | 0,05         |
| 0,250 | 310,50                         | 32,21   | 0,50             | 0,05         |
| 0,300 | 311,38                         | 32,12   | 0,50             | 0,05         |
| 0,350 | 311,00                         | 32,15   | 0,50             | 0,05         |
| 0,400 | 311,25                         | 32,13   | 0,50             | 0,05         |
| 0,500 | 310,63                         | 32,19   | 0,50             | 0,05         |
| 0,590 | 311,50                         | 32,10   | 0,50             | 0,05         |
| 0,700 | 311,00                         | 32,15   | 0,50             | 0,05         |
| 0,801 | 311,10                         | 32,14   | 0,50             | 0,05         |
| 0,899 | 310,40                         | 32,22   | 0,50             | 0,05         |
| 1     | 309,33                         | 32,33   | 0,50             | 0,05         |

**Tabela B 3 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitrofenol e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |
| 0,010 | 313,00                         | 31,95   | 0,50             | 0,05         |
| 0,020 | 313,50                         | 31,90   | 0,50             | 0,05         |
| 0,030 | 313,70                         | 31,88   | 0,50             | 0,05         |
| 0,039 | 314,00                         | 31,85   | 0,50             | 0,05         |
| 0,050 | 315,00                         | 31,75   | 0,50             | 0,05         |
| 0,060 | 314,70                         | 31,78   | 0,50             | 0,05         |
| 0,100 | 315,63                         | 31,68   | 0,50             | 0,05         |
| 0,120 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |
| 0,149 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |
| 0,200 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |
| 0,250 | 315,00                         | 31,75   | 0,50             | 0,05         |
| 0,300 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |
| 0,350 | 315,13                         | 31,73   | 0,50             | 0,05         |
| 0,400 | 315,38                         | 31,71   | 0,50             | 0,05         |
| 0,500 | 313,13                         | 31,94   | 0,50             | 0,05         |
| 0,590 | 313,00                         | 31,95   | 0,50             | 0,05         |
| 0,700 | 312,50                         | 32,00   | 0,50             | 0,05         |
| 0,801 | 310,50                         | 32,21   | 0,50             | 0,05         |
| 0,899 | 308,50                         | 32,41   | 0,50             | 0,05         |
| 1     | 309,45                         | 32,32   | 1,10             | 0,11         |

**Tabela B 4 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do N,N-dimetil-4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 386,50                         | 25,87   | 0,50             | 0,03         |
| 0,010 | 390,90                         | 25,58   | 0,50             | 0,03         |
| 0,020 | 392,50                         | 25,48   | 0,50             | 0,03         |
| 0,030 | 393,90                         | 25,39   | 0,50             | 0,03         |
| 0,039 | 394,60                         | 25,34   | 0,50             | 0,03         |
| 0,050 | 395,17                         | 25,31   | 0,50             | 0,03         |
| 0,060 | 396,38                         | 25,23   | 0,50             | 0,03         |
| 0,100 | 398,00                         | 25,13   | 0,50             | 0,03         |
| 0,120 | 398,50                         | 25,09   | 0,50             | 0,03         |
| 0,149 | 399,50                         | 25,03   | 0,50             | 0,03         |
| 0,200 | 399,50                         | 25,03   | 0,50             | 0,03         |
| 0,250 | 400,50                         | 24,97   | 0,50             | 0,03         |
| 0,300 | 400,38                         | 24,98   | 0,50             | 0,03         |
| 0,350 | 401,10                         | 24,93   | 0,50             | 0,03         |
| 0,400 | 400,75                         | 24,95   | 0,69             | 0,04         |
| 0,500 | 401,30                         | 24,92   | 0,50             | 0,03         |
| 0,590 | 400,90                         | 24,94   | 0,50             | 0,03         |
| 0,700 | 401,00                         | 24,94   | 0,50             | 0,03         |
| 0,801 | 400,50                         | 24,97   | 0,50             | 0,03         |
| 0,899 | 400,00                         | 25,00   | 0,50             | 0,03         |
| 1     | 400,00                         | 25,00   | 0,50             | 0,03         |

**Tabela B 5 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas em misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 372,13                         | 26,87   | 0,50             | 0,04         |
| 0,010 | 374,50                         | 26,70   | 0,50             | 0,04         |
| 0,020 | 375,00                         | 26,67   | 0,50             | 0,04         |
| 0,030 | 375,63                         | 26,62   | 0,50             | 0,04         |
| 0,039 | 375,67                         | 26,62   | 0,50             | 0,04         |
| 0,050 | 374,75                         | 26,68   | 0,87             | 0,06         |
| 0,060 | 375,90                         | 26,60   | 0,50             | 0,04         |
| 0,100 | -                              | -   | -                | -            |
| 0,120 | 374,90                         | 26,67   | 0,50             | 0,04         |
| 0,149 | 375,00                         | 26,67   | 0,50             | 0,04         |
| 0,200 | 373,63                         | 26,76   | 0,50             | 0,04         |
| 0,250 | 373,17                         | 26,80   | 0,50             | 0,04         |
| 0,300 | 371,25                         | 26,94   | 0,50             | 0,04         |
| 0,350 | 371,17                         | 26,94   | 0,50             | 0,04         |
| 0,400 | 370,64                         | 26,98   | 0,75             | 0,05         |
| 0,500 | 370,00                         | 27,03   | 0,50             | 0,04         |
| 0,590 | 368,50                         | 27,14   | 0,50             | 0,04         |
| 0,700 | 367,80                         | 27,19   | 0,50             | 0,04         |
| 0,801 | 367,38                         | 27,22   | 0,50             | 0,04         |
| 0,899 | 366,20                         | 27,31   | 0,50             | 0,04         |
| 1     | 365,25                         | 27,38   | 0,50             | 0,04         |

**Tabela B 6 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do RB 30 e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[N_{4441}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 552,33                         | 18,11   | 0,50             | 0,02         |
| 0,015 | 537,33                         | 18,61   | 0,50             | 0,02         |
| 0,030 | 529,90                         | 18,87   | 0,50             | 0,02         |
| 0,050 | 513,00                         | 19,49   | 0,50             | 0,02         |
| 0,070 | 500,20                         | 19,99   | 0,50             | 0,02         |
| 0,092 | 493,80                         | 20,25   | 0,50             | 0,02         |
| 0,188 | 480,00                         | 20,83   | 0,50             | 0,02         |
| 0,281 | 479,50                         | 20,86   | 0,50             | 0,02         |
| 0,399 | 484,60                         | 20,64   | 0,55             | 0,02         |
| 0,600 | 489,10                         | 20,45   | 0,50             | 0,02         |
| 0,799 | 499,14                         | 20,03   | 0,69             | 0,03         |
| 0,876 | 503,10                         | 19,88   | 0,50             | 0,02         |
| 0,936 | 505,75                         | 19,77   | 0,50             | 0,02         |
| 1     | 512,57                         | 19,51   | 0,53             | 0,02         |

**Tabela B 7 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanisole e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 304,50                         | 32,84   | 0,50             | 0,05         |
| 0,015 | 306,63                         | 32,61   | 0,50             | 0,05         |
| 0,030 | 307,88                         | 32,48   | 0,50             | 0,05         |
| 0,050 | 309,00                         | 32,36   | 0,50             | 0,05         |
| 0,070 | 310,00                         | 32,26   | 0,50             | 0,05         |
| 0,092 | 309,88                         | 32,27   | 0,50             | 0,05         |
| 0,188 | 311,00                         | 32,15   | 0,50             | 0,05         |
| 0,281 | 311,50                         | 32,10   | 0,50             | 0,05         |
| 0,399 | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |
| 0,600 | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |
| 0,799 | 312,13                         | 32,04   | 0,50             | 0,05         |
| 0,876 | 312,25                         | 32,03   | 0,50             | 0,05         |
| 0,936 | 311,88                         | 32,06   | 0,50             | 0,05         |
| 1     | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |

**Tabela B 8 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitrofenol e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |
| 0,015 | 274,50                         | 36,43   | 0,50             | 0,07         |
| 0,030 | 314,38                         | 31,81   | 0,50             | 0,05         |
| 0,050 | 315,00                         | 31,75   | 0,50             | 0,05         |
| 0,070 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |
| 0,092 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |
| 0,188 | 316,00                         | 31,65   | 0,50             | 0,05         |
| 0,281 | 316,00                         | 31,65   | 0,50             | 0,05         |
| 0,399 | 316,00                         | 31,65   | 0,50             | 0,05         |
| 0,600 | 315,00                         | 31,75   | 0,50             | 0,05         |
| 0,799 | 313,50                         | 31,90   | 0,50             | 0,05         |
| 0,876 | 312,63                         | 31,99   | 0,50             | 0,05         |
| 0,936 | 311,00                         | 32,15   | 0,50             | 0,05         |
| 1     | 309,75                         | 32,28   | 0,50             | 0,05         |

**Tabela B 9 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do N,N-dimetil-4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 386,50                         | 25,87   | 0,50             | 0,03         |
| 0,015 | 391,88                         | 25,52   | 0,50             | 0,03         |
| 0,030 | 394,50                         | 25,35   | 0,50             | 0,03         |
| 0,050 | 396,00                         | 25,25   | 0,50             | 0,03         |
| 0,070 | 397,50                         | 25,16   | 0,50             | 0,03         |
| 0,092 | 397,88                         | 25,13   | 0,50             | 0,03         |
| 0,188 | 399,88                         | 25,01   | 0,50             | 0,03         |
| 0,281 | 400,75                         | 24,95   | 0,50             | 0,03         |
| 0,399 | 401,13                         | 24,93   | 0,50             | 0,03         |
| 0,600 | 401,38                         | 24,91   | 0,50             | 0,03         |
| 0,799 | 401,50                         | 24,91   | 0,50             | 0,03         |
| 0,876 | 401,13                         | 24,93   | 0,50             | 0,03         |
| 0,936 | 400,88                         | 24,95   | 0,50             | 0,03         |
| 1     | 401,13                         | 24,93   | 0,50             | 0,03         |



**Tabela B 10 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas em misturas  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 372,13                         | 26,87   | 0,50             | 0,04         |
| 0,015 | 374,80                         | 26,68   | 0,50             | 0,04         |
| 0,030 | 376,13                         | 26,59   | 0,50             | 0,04         |
| 0,050 | 376,63                         | 26,55   | 0,50             | 0,04         |
| 0,070 | 376,88                         | 26,53   | 0,50             | 0,04         |
| 0,092 | 376,25                         | 26,58   | 0,50             | 0,04         |
| 0,188 | 375,38                         | 26,64   | 0,50             | 0,04         |
| 0,281 | 374,50                         | 26,70   | 0,50             | 0,04         |
| 0,399 | 373,20                         | 26,80   | 0,50             | 0,04         |
| 0,600 | 371,50                         | 26,92   | 0,50             | 0,04         |
| 0,799 | 370,38                         | 27,00   | 0,50             | 0,04         |
| 0,876 | 369,63                         | 27,05   | 0,50             | 0,04         |
| 0,936 | 369,38                         | 27,07   | 0,50             | 0,04         |
| 1     | 368,63                         | 27,13   | 0,50             | 0,04         |

**Tabela B 11 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , e número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do RB 30 e respectivos desvios padrão associados e respectivos desvios padrão associados em misturas  $[\text{Colina}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 552,33                         | 18,11   | 0,50             | 0,02         |
| 0,010 | 509,00                         | 19,65   | 0,50             | 0,02         |
| 0,020 | 497,40                         | 20,10   | 0,50             | 0,02         |
| 0,030 | 488,70                         | 20,46   | 0,50             | 0,02         |
| 0,040 | 484,75                         | 20,63   | 0,50             | 0,02         |

**Tabela B 12 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanisole e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 304,50                         | 32,84   | 0,50             | 0,05         |
| 0,010 | 308,00                         | 32,47   | 0,50             | 0,05         |
| 0,020 | 309,50                         | 32,31   | 0,50             | 0,05         |
| 0,030 | 311,38                         | 32,12   | 0,50             | 0,05         |
| 0,040 | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |

**Tabela B 13 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitrofenol e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 312,00                         | 32,05   | 0,50             | 0,05         |
| 0,010 | 314,63                         | 31,78   | 0,50             | 0,05         |
| 0,020 | 317,90                         | 31,46   | 0,50             | 0,05         |
| 0,030 | 315,88                         | 31,66   | 0,50             | 0,05         |
| 0,040 | 315,50                         | 31,70   | 0,50             | 0,05         |

**Tabela B 14 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do N,N-dimetil-4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 386,50                         | 25,87   | 0,50             | 0,03         |
| 0,010 | 395,13                         | 25,31   | 0,50             | 0,03         |
| 0,020 | 398,88                         | 26,65   | 0,50             | 0,03         |
| 0,030 | 402,00                         | 24,88   | 0,50             | 0,03         |
| 0,040 | 404,13                         | 24,74   | 0,50             | 0,03         |

**Tabela B 15 - Comprimento de onda,  $\lambda_{\text{máx}}$ , número de onda,  $\nu_{\text{máx}}$ , correspondentes ao máximo de absorvância da banda característica do 4-nitroanilina e respectivos desvios padrão associados em misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\lambda_{\text{máx}}$<br>(nm) | $\nu_{\text{máx}}$<br>( $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) | $\sigma_\lambda$ | $\sigma_\nu$ |
|-------|--------------------------------|---|------------------|--------------|
| 0     | 372,13                         | 26,87   | 0,50             | 0,04         |
| 0,010 | 375,25                         | 26,65   | 0,50             | 0,04         |
| 0,020 | 375,20                         | 26,65   | 0,50             | 0,04         |
| 0,030 | 373,50                         | 26,77   | 0,50             | 0,04         |
| 0,040 | 372,00                         | 26,88   | 0,50             | 0,04         |

**Tabela B 16 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos e respectivos desvios padrão associados das misturas  $[\text{N}_{4111}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $E_{\text{T}}^{\text{N}}$ | $\sigma E_{\text{T}}^{\text{N}}$ | $\pi^*$ | $\sigma\pi^*$        | $\alpha$ | $\sigma\alpha$ | $\beta$ | $\sigma\beta$ |
|-------|---------------------------|----------------------------------|---------|----------------------|----------|----------------|---------|---------------|
| 0     | 0,650                     | $0,6 \times 10^{-3}$             | 0,533   | $0,9 \times 10^{-3}$ | 0,815    | 0,05           | 0,754   | 0,05          |
| 0,010 | 0,695                     | $0,7 \times 10^{-3}$             | 0,622   | $1,0 \times 10^{-3}$ | 0,836    | 0,05           | 0,711   | 0,05          |
| 0,020 | 0,717                     | $0,7 \times 10^{-3}$             | 0,644   | $1,1 \times 10^{-3}$ | 0,858    | 0,05           | 0,687   | 0,05          |
| 0,030 | 0,804                     | $0,8 \times 10^{-3}$             | 0,667   | $1,1 \times 10^{-3}$ | 1,008    | 0,05           | 0,671   | 0,05          |
| 0,039 | 0,860                     | $0,9 \times 10^{-3}$             | 0,689   | $1,1 \times 10^{-3}$ | 1,102    | 0,05           | 0,656   | 0,05          |
| 0,060 | 0,928                     | $1,6 \times 10^{-3}$             | 0,710   | $1,2 \times 10^{-3}$ | 1,214    | 0,06           | 0,621   | 0,05          |
| 0,120 | 0,950                     | $1,0 \times 10^{-3}$             | 0,761   | $1,2 \times 10^{-3}$ | 1,222    | 0,05           | 0,548   | 0,05          |
| 0,149 | 0,970                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,797   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,240    | 0,05           | 0,528   | 0,05          |
| 0,250 | 0,968                     | $1,4 \times 10^{-3}$             | 0,797   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,230    | 0,05           | 0,458   | 0,05          |
| 0,300 | 0,972                     | $1,8 \times 10^{-3}$             | 0,835   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,225    | 0,06           | 0,411   | 0,05          |
| 0,350 | 0,969                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,819   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,218    | 0,05           | 0,393   | 0,05          |
| 0,400 | 0,955                     | $3,6 \times 10^{-3}$             | 0,830   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,191    | 0,09           | 0,386   | 0,07          |
| 0,500 | 0,967                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,803   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,220    | 0,05           | 0,357   | 0,05          |
| 0,590 | 0,966                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,841   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 1,207    | 0,05           | 0,326   | 0,05          |
| 0,700 | 0,965                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,819   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,212    | 0,05           | 0,305   | 0,05          |
| 0,801 | 0,981                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,823   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,244    | 0,05           | 0,305   | 0,05          |
| 0,899 | 0,997                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,793   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,291    | 0,05           | 0,285   | 0,05          |
| 1     | 0,968                     | $3,3 \times 10^{-3}$             | 0,747   | $1,2 \times 10^{-3}$ | 1,539    | 0,08           | 0,259   | 0,05          |

**Tabela B 17 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura das misturas  $[N_{4111}][Tf_2N]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\Delta E_T^N$ | $\Delta \pi^*$ | $\Delta \alpha$ | $\Delta \beta$ |
|-------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0     | 0              | 0              | 0               | 0              |
| 0,010 | 0,042          | 0,087          | 0,014           | -0,037         |
| 0,020 | 0,061          | 0,107          | 0,028           | -0,057         |
| 0,030 | 0,144          | 0,127          | 0,171           | -0,068         |
| 0,039 | 0,197          | 0,147          | 0,259           | -0,078         |
| 0,060 | 0,259          | 0,165          | 0,356           | -0,102         |
| 0,120 | 0,262          | 0,203          | 0,320           | -0,146         |
| 0,149 | 0,272          | 0,233          | 0,317           | -0,152         |
| 0,250 | 0,239          | 0,211          | 0,234           | -0,172         |
| 0,300 | 0,227          | 0,238          | 0,193           | -0,194         |
| 0,350 | 0,207          | 0,211          | 0,150           | -0,188         |
| 0,400 | 0,178          | 0,211          | 0,086           | -0,169         |
| 0,500 | 0,158          | 0,163          | 0,043           | -0,149         |
| 0,590 | 0,128          | 0,181          | -0,035          | -0,135         |
| 0,700 | 0,092          | 0,136          | -0,109          | -0,102         |
| 0,801 | 0,075          | 0,119          | -0,150          | -0,052         |
| 0,899 | 0,061          | 0,068          | -0,175          | -0,024         |
| 1     | 0              | 0              | 0               | 0              |

**Tabela B 18 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos e respectivos desvios padrão associados das misturas  $[\text{N}_{4441}][\text{Tf}_2\text{N}]$  + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $E_{\text{T}}^{\text{N}}$ | $\sigma E_{\text{T}}^{\text{N}}$ | $\pi^*$ | $\sigma\pi^*$        | $\alpha$ | $\sigma\alpha$      | $\beta$ | $\sigma\beta$       |
|-------|---------------------------|----------------------------------|---------|----------------------|----------|---------------------|---------|---------------------|
| 0     | 0,650                     | $0,6 \times 10^{-3}$             | 0,533   | $0,9 \times 10^{-3}$ | 0,815    | $68 \times 10^{-3}$ | 0,754   | $49 \times 10^{-3}$ |
| 0,015 | 0,695                     | $0,6 \times 10^{-3}$             | 0,628   | $1,0 \times 10^{-3}$ | 0,825    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,697   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,030 | 0,718                     | $0,7 \times 10^{-3}$             | 0,683   | $1,1 \times 10^{-3}$ | 0,830    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,670   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,050 | 0,773                     | $0,7 \times 10^{-3}$             | 0,732   | $1,2 \times 10^{-3}$ | 0,907    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,649   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,070 | 0,817                     | $0,8 \times 10^{-3}$             | 0,776   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 0,965    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,621   | $47 \times 10^{-3}$ |
| 0,092 | 0,840                     | $0,9 \times 10^{-3}$             | 0,770   | $1,2 \times 10^{-3}$ | 1,009    | $68 \times 10^{-3}$ | 0,597   | $47 \times 10^{-3}$ |
| 0,188 | 0,891                     | $0,9 \times 10^{-3}$             | 0,819   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,076    | $68 \times 10^{-3}$ | 0,529   | $47 \times 10^{-3}$ |
| 0,281 | 0,893                     | $0,9 \times 10^{-3}$             | 0,841   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 1,066    | $68 \times 10^{-3}$ | 0,487   | $47 \times 10^{-3}$ |
| 0,399 | 0,873                     | $1,0 \times 10^{-3}$             | 0,862   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 1,017    | $69 \times 10^{-3}$ | 0,445   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,600 | 0,857                     | $0,9 \times 10^{-3}$             | 0,862   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,983    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,395   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,799 | 0,820                     | $1,1 \times 10^{-3}$             | 0,867   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,909    | $72 \times 10^{-3}$ | 0,363   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,876 | 0,806                     | $0,8 \times 10^{-3}$             | 0,873   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,883    | $66 \times 10^{-3}$ | 0,351   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 0,936 | 0,797                     | $0,8 \times 10^{-3}$             | 0,857   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,873    | $66 \times 10^{-3}$ | 0,350   | $48 \times 10^{-3}$ |
| 1     | 0,774                     | $0,8 \times 10^{-3}$             | 0,862   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,824    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,325   | $48 \times 10^{-3}$ |

**Tabela B 19 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos de mistura das misturas  $[N_{4441}][Tf_2N] +$  etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $\Delta E_T^N$ | $\Delta \pi^*$ | $\Delta \alpha$ | $\Delta \beta$ |
|-------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 0     | 0              | 0              | 0               | 0              |
| 0,015 | 0,043          | 0,090          | 0,010           | -0,051         |
| 0,030 | 0,064          | 0,140          | 0,014           | -0,071         |
| 0,050 | 0,116          | 0,183          | 0,091           | -0,084         |
| 0,070 | 0,158          | 0,220          | 0,149           | -0,103         |
| 0,092 | 0,178          | 0,207          | 0,193           | -0,117         |
| 0,188 | 0,217          | 0,224          | 0,259           | -0,144         |
| 0,281 | 0,208          | 0,215          | 0,248           | -0,146         |
| 0,399 | 0,174          | 0,198          | 0,198           | -0,137         |
| 0,600 | 0,132          | 0,131          | 0,162           | -0,101         |
| 0,799 | 0,071          | 0,072          | 0,087           | -0,048         |
| 0,876 | 0,048          | 0,051          | 0,060           | -0,026         |
| 0,936 | 0,031          | 0,016          | 0,049           | -0,002         |
| 1     | 0              | 0              | 0               | 0              |

**Tabela B 20 - Valores dos parâmetros solvatocrômicos e respectivos desvios padrão associados das misturas [Colina][Tf<sub>2</sub>N] + etanol a 25 °C.**

| $x_2$ | $E_T^N$ | $\sigma E_T^N$       | $\pi^*$ | $\sigma\pi^*$        | $\alpha$ | $\sigma\alpha$      | $\beta$ | $\sigma\beta$        |
|-------|---------|----------------------|---------|----------------------|----------|---------------------|---------|----------------------|
| 0     | 0,650   | $0,6 \times 10^{-3}$ | 0,533   | $0,9 \times 10^{-3}$ | 0,815    | $68 \times 10^{-3}$ | 0,754   | $4,9 \times 10^{-2}$ |
| 0,040 | 0,786   | $0,8 \times 10^{-3}$ | 0,689   | $1,1 \times 10^{-3}$ | 0,956    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,633   | $4,8 \times 10^{-2}$ |
| 0,100 | 0,827   | $0,8 \times 10^{-3}$ | 0,754   | $1,2 \times 10^{-3}$ | 0,982    | $68 \times 10^{-3}$ | 0,547   | $4,9 \times 10^{-2}$ |
| 0,199 | 0,858   | $0,9 \times 10^{-3}$ | 0,835   | $1,3 \times 10^{-3}$ | 0,991    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,434   | $4,7 \times 10^{-2}$ |
| 0,295 | 0,873   | $0,9 \times 10^{-3}$ | 0,862   | $1,4 \times 10^{-3}$ | 0,994    | $67 \times 10^{-3}$ | 0,348   | $4,7 \times 10^{-2}$ |



## Anexo C – Análise de Segurança

Durante o trabalho experimental foram manuseados vários reagentes dos quais fizeram parte diversos solventes orgânicos voláteis, líquidos iônicos e sondas moleculares. De seguida são apresentadas as *Material Safety Data Sheet* (MSDS) dos líquidos iônicos utilizados e identificados os principais perigos no manuseamento dos solventes e sondas utilizados durante o trabalho experimental.

### Butiltrimetilamónio bis(trifluorometilsulfonil)imida, $[N_{4111}][Tf_2N]$

#### Material Safety Data Sheet

##### *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/24/2008

Date Issued: 03/16/2005

#### 1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Product name</b>        | <i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -trimethyl-ammonium<br>bis(trifluoromethylsulfonyl)imide                          |
| <b>Product code</b>        | IL-0032   |
| <b>Supplier</b>            | IoLiTec<br>Ionic Liquids Technologies GmbH<br>Ferdinand-Porsche-Straße 5/1<br>D-79211 Denzlingen<br>Germany |
| <b>Fax</b>                 | +49 (0)7666 - 9129345   |
| <b>Emergency telephone</b> | +49 (0)179-5322578  |

#### 2 COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

| Ingredient name  | Contents | Health(Class) | Risk(R/No.) |
|--|----------|---------------|-------------|
| <i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -trimethyl-ammonium<br>bis(trifluoromethylsulfonyl)imide | 99%      | Xi            | 36/37/38    |

#### 3 HAZARDS IDENTIFICATION

##### Potential health effects

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Immediate concerns</b> | WARNING! Can cause eye and skin irritation.<br>Avoid contact with skin, eyes and clothing.<br>Wear protective goggles and gloves when<br>handling this material. Wash thoroughly after<br>handling. |
| <b>Eyes</b>               | Causes irritation.  |

## Material Safety Data Sheet

### *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/24/2008

Date Issued: 03/16/2005

---

|                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| <b>Skin</b>                    | Can cause irritation.     |
| <b>Inhalation</b>              | No harmful effects known. |
| <b>Primary routes of entry</b> | Eyes, skin.               |
| <b>Target organs</b>           | Eyes, skin.               |

#### 4 FIRST AID MEASURES

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>General</b>    | Contaminated clothing should be removed and washed before being reused.  |
| <b>Inhalation</b> | Move the exposed person to fresh air at once. If respiratory problems, artificial respiration/oxygen.  |
| <b>Ingestion</b>  | Immediately rinse mouth and provide fresh air. Do not induce vomiting. Get medical attention immediately.  |
| <b>Skin</b>       | Wash the skin immediately with soap and water.   |
| <b>Eyes</b>       | Promptly wash eyes with plenty of water while lifting the eye lids. Continue to rinse for at least 15 minutes. Get medical attention immediately. Continue to rinse. |

#### 5 FIRE FIGHTING MEASURES

|   |  |
|---|--|
| <b>Extinguishing media</b>              | Use: Water spray, fog or mist. Carbon dioxides (CO <sub>2</sub> ). Dry chemicals, sand, dolomite etc.  |
| <b>Special fire fighting procedures</b> | Avoid water in straight hose stream, will scatter and spread fire. Keep run-off water out of sewers and water sources. Dike for water control. |

---

## Material Safety Data Sheet

### *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/24/2008

Date Issued: 03/16/2005

---

|   |  |
|---|--|
| <b>Unusual fire &amp; explosion hazards</b> | Fire causes formation of toxic gases.  |
| <b>Protective measures in fire</b>          | Wear self-contained breathing apparatus as combustion may produce hazardous fumes. |

#### 6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

|   |   |
|---|---|
| <b>Personal precautions during spill</b>  | Wear protective clothing and avoid inhalation of vapor, skin or eye contact.  |
| <b>Precautions to protect environment</b> | Avoid washing into water courses. Avoid contaminating public drains or water supply.  |
| <b>Spill cleanup methods</b>              | Avoid contact with skin or inhalation of spillage, dust or vapor. Avoid dust formation. Collect and reclaim or dispose in sealed containers in license waste. Extinguish all ignition sources. Avoid sparks, flames, heat and smoking. Ventilate. |

#### 7 HANDLING AND STORAGE

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Usage precautions</b>   | Keep away from heat, sparks and open flame. Do not use in confined spaces without adequate ventilation and/or respirator. |
| <b>Storage precautions</b> | Store at moderate temperatures in dry, well ventilated area.  |
| <b>Storage criteria</b>    | Chemical storage.   |

#### 8 EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| <b>Protective equipment</b> | Safety goggles. Chemical resistant gloves. Protective clothing. |
|-----------------------------|---|

---

## Material Safety Data Sheet

### *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/24/2008

Date Issued: 03/16/2005

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| <b>Process control measures</b> | Provide eyewash station and safety shower.<br>Use engineering controls to reduce air contamination to permissible exposure levels. |
| <b>Ventilation</b>              | Provide adequate general and local exhaust ventilation.  |
| <b>Respirators</b>              | Use high efficiency particulate respirator with appropriate filter.  |
| <b>Other protection</b>         | Wear overalls and industrial shoes.  |

#### 9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

|                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| <b>Appearance</b> | Liquid                        |
| <b>Color</b>      | Colorless to slightly yellow. |
| <b>Odor/taste</b> | No characteristic odor.       |

#### 10 STABILITY AND REACTIVITY

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Stability</b>              | No particular stability concerns.  |
| <b>Conditions to avoid</b>    | Avoid contact to strong oxidizers.   |
| <b>Hazardous</b>              |  |
| <b>Decomposition Products</b> | High temperatures generate: Corrosive gases/vapor/fumes of: Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ). Carbon monoxide (CO). Nitrous gases (NO <sub>x</sub> ). Hydrogen fluoride (HF). |

#### 11 TOXICOLOGICAL INFORMATION

|                  |                               |
|------------------|-------------------------------|
| <b>Ingestion</b> | Harmful if swallowed.         |
| <b>Skin</b>      | Harmful in contact with skin. |
| <b>Eyes</b>      | Irritation of eyes.           |

## Material Safety Data Sheet

### *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/24/2008

Date Issued: 03/16/2005

---

#### 12 ECOLOGICAL INFORMATION

##### Environmental hazards

Avoid washing into water courses. Avoid contaminating public drains or water supply.

#### 13 DISPOSAL CONSIDERATIONS

##### Disposal method

Contact specialist disposal companies.  
Dispose of in accordance with Local Authority requirements. Recover and reclaim or recycle, if practical.

#### 14 TRANSPORT INFORMATION

##### General

Not classified as dangerous for transport purposes.

##### UN No.

0

##### Road transport notes

Not classified as dangerous for road transport.

##### Rail transport notes

Not classified as dangerous for rail transport.

##### Sea transport notes

Not classified as dangerous for sea transport.

##### Air transport notes

Not classified as dangerous for air transport.

#### 15 REGULATORY INFORMATION

##### Label for supply

Irritant.

##### Risk phrases

R: 36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin.

---

## Material Safety Data Sheet

### *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/24/2008

Date Issued: 03/16/2005

---

#### Safety phrases

S: 24/25      Avoid contact with skin and eyes.  
S: 37/39      Wear suitable protective clothing and gloves.  
S:28,2      After contact with skin, wash immediately with plenty of water and liquid soap.

Tributilmetilamónio bis(trifluorometilsulfonil)imida,  $[N_{4441}][Tf_2N]$

## Material Safety Data Sheet

**Tributyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide**

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 02/01/2008

### 1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Product name</b>        | Tributyl-methyl-ammonium<br>bis(trifluoromethylsulfonyl)imide   |
| <b>Product code</b>        | IL-0117   |
| <b>Supplier</b>            | IoLiTec<br>Ionic Liquids Technologies GmbH<br>Ferdinand-Porsche-Str. 5/1<br>D-79211 Denzlingen<br>Germany |
| <b>Fax</b>                 | +49-(0)7666-913929  |
| <b>Emergency telephone</b> | +49-(0)179-5322578  |

### 2 COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

| Ingredient name   | Contents | Health(Class) | Risk(R/No.) |
|---|----------|---------------|-------------|
| Tributyl-methyl-ammonium<br>bis(trifluoromethylsulfonyl)imide | 99%      | Xi            | 36/37/38    |

### 3 HAZARDS IDENTIFICATION

#### Potential health effects

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Immediate concerns</b> | WARNING! Can cause eye and skin irritation.<br>Avoid contact with skin, eyes and clothing.<br>Wear protective goggles and gloves when<br>handling this material. Wash thoroughly after<br>handling. |
| <b>Eyes</b>               | Causes irritation.  |

## Material Safety Data Sheet

### Tributyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 02/01/2008

---

|                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| <b>Skin</b>                    | Can cause irritation.     |
| <b>Inhalation</b>              | No harmful effects known. |
| <b>Primary routes of entry</b> | Eyes, skin.               |
| <b>Target organs</b>           | Eyes, skin.               |

#### 4 FIRST AID MEASURES

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>General</b>    | Contaminated clothing should be removed and washed before being reused.  |
| <b>Inhalation</b> | Move the exposed person to fresh air at once. If respiratory problems, artificial respiration/oxygen.  |
| <b>Ingestion</b>  | Immediately rinse mouth and provide fresh air. Do not induce vomiting. Get medical attention immediately.  |
| <b>Skin</b>       | Wash the skin immediately with soap and water.   |
| <b>Eyes</b>       | Promptly wash eyes with plenty of water while lifting the eye lids. Continue to rinse for at least 15 minutes. Get medical attention immediately. Continue to rinse. |

#### 5 FIRE FIGHTING MEASURES

|   |  |
|---|--|
| <b>Extinguishing media</b>              | Use: Water spray, fog or mist. Carbon dioxides (CO <sub>2</sub> ). Dry chemicals, sand, dolomite etc.  |
| <b>Special fire fighting procedures</b> | Avoid water in straight hose stream, will scatter and spread fire. Keep run-off water out of sewers and water sources. Dike for water control. |

---



## Material Safety Data Sheet

### Tributyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 02/01/2008

---

|   |  |
|---|--|
| <b>Unusual fire &amp; explosion hazards</b> | Fire causes formation of toxic gases.  |
| <b>Protective measures in fire</b>          | Wear self-contained breathing apparatus as combustion may produce hazardous fumes. |

#### 6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

|   |   |
|---|---|
| <b>Personal precautions during spill</b>  | Wear protective clothing and avoid inhalation of vapor, skin or eye contact.  |
| <b>Precautions to protect environment</b> | Avoid washing into water courses. Avoid contaminating public drains or water supply.  |
| <b>Spill cleanup methods</b>              | Avoid contact with skin or inhalation of spillage, dust or vapor, Avoid dust formation. Collect and reclaim or dispose in sealed containers in license waste. Extinguish all ignition sources. Avoid sparks, flames, heat and smoking. Ventilate. |

#### 7 HANDLING AND STORAGE

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Usage precautions</b>   | Keep away from heat, sparks and open flame. Do not use in confined spaces without adequate ventilation and/or respirator. |
| <b>Storage precautions</b> | Store at moderate temperatures in dry, well ventilated area.  |
| <b>Storage criteria</b>    | Chemical storage.   |

#### 8 EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| <b>Protective equipment</b> | Safety goggles. Chemical resistant gloves. Protective clothing. |
|-----------------------------|---|

---

## Material Safety Data Sheet

### Tributyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 02/01/2008

---

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| <b>Process control measures</b> | Provide eyewash station and safety shower.<br>Use engineering controls to reduce air contamination to permissible exposure levels. |
| <b>Ventilation</b>              | Provide adequate general and local exhaust ventilation.  |
| <b>Respirators</b>              | Use high efficiency particulate respirator with appropriate filter.  |
| <b>Other protection</b>         | Wear overalls and industrial shoes.  |

#### 9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| <b>Appearance</b> | Liquid                  |
| <b>Color</b>      | Colorless to yellow     |
| <b>Odor/taste</b> | No characteristic odor. |
| <b>Density</b>    | n/a                     |

#### 10 STABILITY AND REACTIVITY

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Stability</b>              | No particular stability concerns.  |
| <b>Conditions to avoid</b>    | Avoid contact to strong oxidizers.   |
| <b>Hazardous</b>              |  |
| <b>Decomposition Products</b> | High temperatures generate: Corrosive gases/vapor/fumes of: Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ). Carbon monoxide (CO). Nitrous gases (NO <sub>x</sub> ). Hydrogen fluoride (HF). |

#### 11 TOXICOLOGICAL INFORMATION

|                  |                               |
|------------------|-------------------------------|
| <b>Ingestion</b> | Harmful if swallowed.         |
| <b>Skin</b>      | Harmful in contact with skin. |
| <b>Eyes</b>      | Irritation of eyes.           |

---

## Material Safety Data Sheet

### Tributyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 02/01/2008

---

#### 12 ECOLOGICAL INFORMATION

##### Environmental hazards

Avoid washing into water courses. Avoid contaminating public drains or water supply.

#### 13 DISPOSAL CONSIDERATIONS

##### Disposal method

Contact specialist disposal companies.  
Dispose of in accordance with Local Authority requirements. Recover and reclaim or recycle, if practical.

#### 14 TRANSPORT INFORMATION

##### General

Not classified as dangerous for transport purposes.

##### UN No.

0

##### Road transport notes

Not classified as dangerous for road transport.

##### Rail transport notes

Not classified as dangerous for rail transport.

##### Sea transport notes

Not classified as dangerous for sea transport.

##### Air transport notes

Not classified as dangerous for air transport.

#### 15 REGULATORY INFORMATION

##### Label for supply

Irritant.

##### Risk phrases

R: 36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin.

---

## Material Safety Data Sheet

### Tributyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 02/01/2008

---

#### Safety phrases

S: 24/25      Avoid contact with skin and eyes.  
S: 37/39      Wear suitable protective clothing and gloves.  
S:28,2      After contact with skin, wash immediately with plenty of water and liquid soap.

2-Hidroxietil-(trimetilamónio) bis(trifluorometilsulfonil)imida, [Colina][Tf<sub>2</sub>N]

## Material Safety Data Sheet

### Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 24/04/2007

#### 1 IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/PREPARATION AND THE COMPANY/UNDERTAKING

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Product name</b>        | Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide   |
| <b>Product code</b>        | IL-0110   |
| <b>Supplier</b>            | IoLiTec<br>Ionic Liquids Technologies GmbH<br>Ferdinand-Porsche-Str. 5/1<br>D-79211 Denzlingen<br>Germany |
| <b>Fax</b>                 | +49-(0)7666-9129345   |
| <b>Emergency telephone</b> | +49-(0)179-5322578  |

#### 2 COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

| <b>Ingredient name</b>                       | <b>Contents</b> | <b>Health(Class)</b> | <b>Risk(R/No.)</b> |
|--|-----------------|----------------------|--------------------|
| Choline<br>bis(trifluoromethylsulfonyl)imide | 99%             | Xi                   | 36/37/38           |

#### 3 HAZARDS IDENTIFICATION

##### Potential health effects

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>Immediate concerns</b> | WARNING! Can cause eye and skin irritation.<br>Avoid contact with skin, eyes and clothing.<br>Wear protective goggles and gloves when<br>handling this material. Wash thoroughly after<br>handling. |
| <b>Eyes</b>               | Causes irritation.  |
| <b>Skin</b>               | Can cause irritation.   |
| <b>Inhalation</b>         | No harmful effects known.   |

## Material Safety Data Sheet

### Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 24/04/2007

---

|                                |             |
|--------------------------------|-------------|
| <b>Primary routes of entry</b> | Eyes, skin. |
| <b>Target organs</b>           | Eyes, skin. |

#### 4 FIRST AID MEASURES

|                   |  |
|-------------------|--|
| <b>General</b>    | Contaminated clothing should be removed and washed before being reused.  |
| <b>Inhalation</b> | Move the exposed person to fresh air at once. If respiratory problems, artificial respiration/oxygen.  |
| <b>Ingestion</b>  | Immediately rinse mouth and provide fresh air. Do not induce vomiting. Get medical attention immediately.  |
| <b>Skin</b>       | Wash the skin immediately with soap and water.   |
| <b>Eyes</b>       | Promptly wash eyes with plenty of water while lifting the eye lids. Continue to rinse for at least 15 minutes. Get medical attention immediately. Continue to rinse. |

#### 5 FIRE FIGHTING MEASURES

|   |  |
|---|--|
| <b>Extinguishing media</b>                  | Use: Water spray, fog or mist. Carbon dioxides (CO <sub>2</sub> ). Dry chemicals, sand, dolomite etc.  |
| <b>Special fire fighting procedures</b>     | Avoid water in straight hose stream, will scatter and spread fire. Keep run-off water out of sewers and water sources. Dike for water control. |
| <b>Unusual fire &amp; explosion hazards</b> | Fire causes formation of toxic gases.  |
| <b>Protective measures in fire</b>          | Wear self-contained breathing apparatus as   |

---

## Material Safety Data Sheet

### Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 24/04/2007

combustion may produce hazardous fumes.

#### 6 ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

|   |   |
|---|---|
| <b>Personal precautions during spill</b>  | Wear protective clothing and avoid inhalation of vapor, skin or eye contact.  |
| <b>Precautions to protect environment</b> | Avoid washing into water courses. Avoid contaminating public drains or water supply.  |
| <b>Spill cleanup methods</b>              | Avoid contact with skin or inhalation of spillage, dust or vapor, Avoid dust formation. Collect and reclaim or dispose in sealed containers in license waste. Extinguish all ignition sources. Avoid sparks, flames, heat and smoking. Ventilate. |

#### 7 HANDLING AND STORAGE

|                            |   |
|----------------------------|---|
| <b>Usage precautions</b>   | Keep away from heat, sparks and open flame. Do not use in confined spaces without adequate ventilation and/or respirator. |
| <b>Storage precautions</b> | Store at moderate temperatures in dry, well ventilated area.  |
| <b>Storage criteria</b>    | Chemical storage.   |

#### 8 EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| <b>Protective equipment</b> | Safety goggles. Chemical resistant gloves. Protective clothing. |
|-----------------------------|---|

## Material Safety Data Sheet

### Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 24/04/2007

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| <b>Process control measures</b> | Provide eyewash station and safety shower.<br>Use engineering controls to reduce air contamination to permissible exposure levels. |
| <b>Ventilation</b>              | Provide adequate general and local exhaust ventilation.  |
| <b>Respirators</b>              | Use high efficiency particulate respirator with appropriate filter.  |
| <b>Other protection</b>         | Wear overalls and industrial shoes.  |

#### 9 PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

|                   |                         |
|-------------------|-------------------------|
| <b>Appearance</b> | Solid                   |
| <b>Color</b>      | Colorless to yellowish. |
| <b>Odor/taste</b> | No characteristic odor. |
| <b>Density</b>    | -                       |

#### 10 STABILITY AND REACTIVITY

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Stability</b>              | No particular stability concerns.  |
| <b>Conditions to avoid</b>    | Avoid contact to strong oxidizers.   |
| <b>Hazardous</b>              |  |
| <b>Decomposition Products</b> | High temperatures generate: Corrosive gases/vapor/fumes of: Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ). Carbon monoxide (CO). Nitrous gases (NO <sub>x</sub> ). Hydrogen fluoride (HF). |

#### 11 TOXICOLOGICAL INFORMATION

|                  |                               |
|------------------|-------------------------------|
| <b>Ingestion</b> | Harmful if swallowed.         |
| <b>Skin</b>      | Harmful in contact with skin. |
| <b>Eyes</b>      | Irritation of eyes.           |



## Material Safety Data Sheet

### Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 24/04/2007

---

#### 12 ECOLOGICAL INFORMATION

##### Environmental hazards

Avoid washing into water courses. Avoid contaminating public drains or water supply.

#### 13 DISPOSAL CONSIDERATIONS

##### Disposal method

Contact specialist disposal companies.  
Dispose of in accordance with Local Authority requirements. Recover and reclaim or recycle, if practical.

#### 14 TRANSPORT INFORMATION

##### General

Not classified as dangerous for transport purposes.

##### UN No.

0

##### Road transport notes

Not classified as dangerous for road transport.

##### Rail transport notes

Not classified as dangerous for rail transport.

##### Sea transport notes

Not classified as dangerous for sea transport.

##### Air transport notes

Not classified as dangerous for air transport.

#### 15 REGULATORY INFORMATION

##### Label for supply

Irritant.

##### Risk phrases

R: 36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin.

---

## Material Safety Data Sheet

### Choline bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Revision Date: 10/27/2008

Date Issued: 24/04/2007

---

#### Safety phrases

S: 24/25 Avoid contact with skin and eyes.  
S: 37/39 Wear suitable protective clothing and gloves.  
S:28,2 After contact with skin, wash immediately with plenty of water and liquid soap.

#### Etanol

---

#### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

##### Classificação da substância ou mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008  
Líquidos inflamáveis (Categoria 2)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.  
Facilmente inflamável.

##### Elementos da etiqueta

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo  
H225

Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

declaração de precaução  
P210

Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.

símbolo de perigosidade  
F

Facilmente inflamável

Frase(s) - R  
R11

Facilmente inflamável.

Frase(s) - S  
S 7  
S16

Manter o recipiente bem fechado.  
Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.

Outros Perigos - nenhum(a)

## Tolueno

### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Líquidos inflamáveis (Categoria 2)

Toxicidade reprodutiva (Categoria 2)

Perigo de aspiração (Categoria 1)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida (Categoria 2)

Irritação cutânea (Categoria 2)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Facilmente inflamável. Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência. Nocivo: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação. Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Irritante para a pele. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.

#### Elementos da etiqueta

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo

H225

Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H315

Provoca irritação cutânea.

H373

Pode afectar os órgãos após exposição prolongada ou repetida.

H304

Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.

H336

Pode provocar sonolência ou vertigens.

H361d

Suspeito de afectar o nascituro.

declaração de precaução

P210

Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.

P261

Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.

P281

Usar o equipamento de protecção individual exigido.

P301 + P310

EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE

P331  
INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.  
NÃO provocar o vômito.

símbolo de perigosidade

F

Facilmente inflamável

Xn

Nocivo

Frase(s) - R

R11

Facilmente inflamável.

R38

Irritante para a pele.

R48/20

Nocivo: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação.

R63

Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência.

R65

Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.

R67

Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.

Frase(s) - S

S36/37

Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.

S62

Em caso de ingestão, não provocar o vômito. Consultar imediatamente um médico e mostrar-lhe a embalagem ou o rótulo.

S46

Em caso de ingestão, consultar imediatamente o médico e mostrar-lhe a embalagem ou o rótulo.

Outros Perigos - nenhum(a)

## Ciclohexano

### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Líquidos inflamáveis (Categoria 2)

Perigo de aspiração (Categoria 1)

Irritação cutânea (Categoria 2)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3)

Toxicidade aguda para o ambiente aquático (Categoria 1)

Toxicidade crónica para o ambiente aquático (Categoria 1)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Facilmente inflamável. Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Irritante para a pele. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores. Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

#### Elementos da etiqueta

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo

H225

Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H315

Provoca irritação cutânea.

H304

Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.

H336

Pode provocar sonolência ou vertigens.

H410

Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

declaração de precaução

P210

Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar.

P261

Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.

P273

Evitar a libertação para o ambiente.

P301 + P310

EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

P331

NÃO provocar o vômito.

P501

Eliminar o conteúdo/recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

símbolo de perigosidade

F

Facilmente inflamável

Xn

Nocivo

N

Perigoso para o ambiente

Frase(s) - R

R11

Facilmente inflamável.

R38

Irritante para a pele.

R65

Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido.

R67

Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.

R50/53

Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Frase(s) - S

S 9

Manter o recipiente num local bem ventilado.

S16

Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.

S25

Evitar o contacto com os olhos.

S33

Evitar acumulação de cargas electrostáticas.

S60

Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos.

S61

Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança.

S62

Em caso de ingestão, não provocar o vômito. Consultar imediatamente um médico e mostrar-lhe a embalagem ou o rótulo.

Outros Perigos - nenhum(a)

## Tetracloroeto de Carbono

### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No 1272/2008

Carcinogenicidade (Categoria 2)

Toxicidade aguda (Categoria 3)

Toxicidade aguda (Categoria 3)

Toxicidade aguda (Categoria 3)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida (Categoria 1)

Toxicidade crónica para o ambiente aquático (Categoria 3)

Arriscado para a camada de ozono

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Tóxico: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação. Possibilidade de efeitos cancerígenos. Perigoso para a camada de ozono. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

#### Elementos da etiqueta

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo

H372

Afecta os órgãos após exposição prolongada ou repetida.

H301

Tóxico por ingestão.

H311

Tóxico em contacto com a pele.

H331

Tóxico por inalação.

H351

Suspeito de provocar cancro.

H412

Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

EUH059

Perigoso para a camada de ozono.

declaração de precaução

P273

Evitar a libertação para o ambiente.

P281

Usar o equipamento de protecção individual exigido.

P314

Em caso de indisposição, consulte um médico.

P501

Eliminar o conteúdo/recipiente em instalação aprovada de destruição de resíduos.

símbolo de perigosidade

T

Tóxico

N

Perigoso para o ambiente

Frase(s) - R

R23/24/25

Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.

R40

Possibilidade de efeitos cancerígenos.

R48/23

Tóxico: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação.

R59

Perigoso para a camada de ozono.

R52/53

Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Frase(s) - S

S23

Não respirar os gases/vapores/fumos/aerossóis.

S36/37

Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.

S45

Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).

S59

Solicitar ao produtor/fornecedor informações relativas à sua recuperação/reciclagem.

S61

Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança.

#### Outros Perigos

Rapidamente absorvido pela pele.

## Tetracloroetileno

---

### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### **Precauções para o homem e para o ambiente**

Possibilidade de efeitos cancerígenos. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

#### Símbolos de perigo

|    |                          |
|----|--------------------------|
| Xn | Nocivo                   |
| N  | Perigoso para o ambiente |

#### Frase(s) - R

|        |  |
|--------|--|
| R40    | Possibilidade de efeitos cancerígenos.   |
| R51/53 | Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. |

#### Frase(s) - S

|        |  |
|--------|--|
| S23    | Não respirar os gases/vapores/fumos/aerossóis.   |
| S36/37 | Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.   |
| S61    | Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança. |

## Betaína de Reichardt

---

### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### **Classificação da substância ou mistura**

Substância não considerada como perigosa de acordo com GHS.

Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Directiva 67/548/CEE.

#### **Elementos da etiqueta**

O produto não necessita ser etiquetado de acordo com as directivas EC ou das respectivas leis nacionais.

**Outros Perigos** - nenhum(a)

## 4-Nitroanisole

---

### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### **Precauções para o homem e para o ambiente**

Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

#### 4-Nitrofenol

---

##### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

###### Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Dérmico (Categoria 4)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 4)

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida (Categoria 2)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Perigo de efeitos cumulativos.

###### Elementos da etiqueta

Pictograma



Palavra-sinal

Atenção

Declaração de perigo

H302

Nocivo por ingestão.

H312

Nocivo em contacto com a pele.

H332

Nocivo por inalação.

H373

Pode afectar os órgãos após exposição prolongada ou repetida.

declaração de precaução

P280

Usar luvas de protecção/vestuário de protecção.

símbolo de perigosidade

Xn

Nocivo

Frase(s) - R

R20/21/22

Nocivo por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.

R33

Perigo de efeitos cumulativos.

Frase(s) - S

S28

Após contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com sabão e água.

Outros Perigos - nenhum(a)

#### N,N-Dimetil-4-nitroanilina

---

##### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Directiva 67/548/CEE.



#### 4-Nitroanilina

##### IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

###### Classificação da substância ou mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida (Categoria 2)

Toxicidade crónica para o ambiente aquático (Categoria 3)

Toxicidade aguda, Inalação (Categoria 3)

Toxicidade aguda, Dérmico (Categoria 3)

Toxicidade aguda, Oral (Categoria 3)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão. Perigo de efeitos cumulativos. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

###### Elementos da etiqueta

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo

H301

Tóxico por ingestão.

H311

Tóxico em contacto com a pele.

H331

Tóxico por inalação.

H373

Pode afectar os órgãos após exposição prolongada ou repetida.

H412

Nocivo para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

declaração de precaução

P261

Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.

P273

Evitar a libertação para o ambiente.

P280

Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção.

P301 + P310

EM CASO DE INGESTÃO: contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

P311

Contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

símbolo de perigosidade

T

Tóxico

Frase(s) - R

R23/24/25

Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.

R33

Perigo de efeitos cumulativos.

R52/53

Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Frase(s) - S

S28

Após contacto com a pele, lavar imediata e abundantemente com sabão e água.

S36/37

Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.

S45

Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo).

S61

Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança.

Outros Perigos - nenhum(a)



## Anexo D – Análise Económica

O presente trabalho resultou da parceria e envolvimento de dois centros de investigação (DQB e CQB) que forneceram o material e reagentes necessários à sua execução. Na tabela seguinte são enunciados os principais custos envolvidos no projecto.

**Tabela D 1 - Principais custos dos reagentes utilizados durante no procedimento experimental.**

| <b>Composto/<br/>Material</b>  | <b>Preço/€<br/>(Aprox.)</b> | <b>Quantidade<br/>Utilizada<br/>(Aprox.)</b> | <b>Preço da<br/>Quantidade<br/>Utilizada / €</b> |
|--------------------------------|-----------------------------|--|--|
| $[N_{4111}][Tf_2N]$            | 175 (100g)                  | 350g   | 612,50   |
| $[N_{4441}][Tf_2N]$            | 195 (100g)                  | 100g   | 195  |
| $[Colina][Tf_2N]$              | 225 (100g)                  | 50g  | 112,50   |
| Etanol                         | 24,53 (2 L)                 | 1,5 l  | 18,40  |
| Tolueno                        | 83,90 (1 L)                 | 1 l  | 83,90  |
| Ciclohexano                    | 66,86 (1L)                  | 1 l  | 66,86  |
| Tetracloroeto de Carbono       | 450 (1 L)                   | 1 l  | 450  |
| Tetracloroetileno              | 58,08 (ampola de 10 mL)     | 4 ampolas                                    | 232,32   |
| Hidreto de cálcio              | 190,50 (10g)                | 30g  | 571,50   |
| Betaína de Reichardt<br>(RB30) | 89,30 (100g)                | 10g  | 8,93   |
| 4-Nitroanisole                 | 158,50 (100g)               | 5g   | 7,93   |
| 4-Nitrofenol                   | 33 (100g)                   | 5g   | 1,65   |
| N,N-Dimetil-4-<br>Nitroanilina | 127,90 (100g)               | 5g   | 6,40   |
| 4-Nitroanilina                 | 46,50 (100g)                | 5g   | 2,33   |
| Árgon 6 Ultraplus              | 171,19 (5 L)                | 1 garrafa (5 L)                              | 171,19   |
| <b>Total</b>                   |                             |  | <b>2 541,41</b>                                  |

**Tabela D 2 - Principais custos do material utilizado no procedimento experimental.**

| <b>Material</b>               | <b>Preço/€<br/>(Aprox.)</b> | <b>Quantidade<br/>Utilizada<br/>(Aprox.)</b> | <b>Preço da<br/>Quantidade<br/>Utilizada / €</b> |
|-------------------------------|-----------------------------|--|--|
| Seringas (1ml)                | 7,40 (100 unid.)            | 20 unid.                                     | 1,48   |
| Seringas (2ml)                | 3,70 (100 unid.)            | 150 unid.                                    | 5,55   |
| Seringas (5ml)                | 4,40 (100 unid.)            | 150 unid.                                    | 6,60   |
| Seringas (10ml)               | 6,70 (100 unid.)            | 50 unid.                                     | 3,35   |
| Agulhas curtas                | 2,64 (100 unid.)            | 50 unid.                                     | 1,32   |
| Agulhas longas                | 4,30 (100 unid.)            | 50 unid.                                     | 2,15   |
| Luvas Nitrilo                 | 8,30 (100 unid.)            | 100 unid.                                    | 8,30   |
| Regulador garrafa<br>de Árgon | 190                         | 1 unid.                                      | 190  |
| <b>Total</b>                  |                             |  | <b>218,75</b>                                    |

Nesta análise não estão contabilizados gastos respeitantes a compostos correntes de laboratório como etanol, acetona e acetonitrilo para lavagens, água destilada, água ultrapura e azoto. Não foram igualmente contabilizados os gastos respeitantes a equipamentos utilizados como o densímetro, densímetro/velocímetro, espectrómetro UV-Vis, balança, ultrasons, banhos termostatizados, multímetros, sondas de platina, termístores, termómetros, mantas de aquecimento, material de vidro e outro material corrente de laboratório bem como água canalizada e electricidade gastas.

Embora o densímetro/velocímetro *Anton Paar DSA 5000 M* não tenha sido adquirido propositadamente para este trabalho a sua compra coincidiu com a execução do mesmo. O custo aproximado deste equipamento foi de 25 000€. O custo total aproximado dos reagentes e material contabilizado foi de 2 760,16€.

